Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND, 1. HEFT
MIT 21 ABBILDUNGEN IM TEXT
(ABGESCHLOSSEN AM 3. FEBRUAR 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 166 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Kapoor, R. C., Estimation of Cysteine and Cystine at Mercury Pool Electrode. With 2 Figures in the Text 1

Baiulescu, Gh., und C. I. Ciurea, Beitrag zum Studium der analytischen funktionellen Gruppen für Uran(VI). Mit 6 Textabbildungen 5

Rao, G. Gopala, V. Narayana Rao and G. Somidevamma, Cacotheline as a Specific Reagent for the Detection of Iron(II) 11

Dietrich, H., und P. von Polheim, Einfaches Verfahren zur Rückgewinnung des Molybdäns aus molybdänhaltigen Filtraten der Phosphorsäurebestimmung . . . 18

Rumler, F., R. Herbolsheimer und G. Wolf, Beitrag zur komplexometrischen Sulfatbestimmung 23

Farah, M. Y., and S. Z. Mikhail, Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent. With 8 Figures in the Text 24

Kainz, G., Teilweise Automatisierung der Acetylbestimmung: Automatische Steuerung der Essigsäuredestillation. Mit 4 Textabbildungen 32

Heinerth, E., Zur Papierchromatographie der kondensierten Phosphate 37

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

166. BAND

MIT 91 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, diesen Band, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag oHG, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 166. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Baiulescu, Gh., und C. I. Ciurea, Beitrag zum Studium der analytischen funktionellen Gruppen für Uran(VI). Mit 6 Textabbildungen 5

Bakács-Polgár, E., und L. Szekeres, Schnelle Fällungsmethode zur Bestimmung der Phosphat- und Sulfationen nebeneinander 406

Boef, G. den, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. I. Allgemeines. Mit 2 Textabbildungen 321

Boef, G. den, J. den Boef-Nugteren und B. van Laar, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. II. Die Bestimmung von Arsen(III) und Tellur(IV) 422

Diemair, W., und K. Franzen, Zur Analytik der Sorbinsäure. I. Teil. Mit 3 Textabbildungen 246

Diemair, W., und K. Franzen, Zur Analytik der Sorbinsäure. II. Teil. Mit 5 Textabbildungen 325

Dietrich, H., und P. von Polheim, Einfaches Verfahren zur Rückgewinnung des Molybdäns aus molybdänhaltigen Filtraten der Phosphorsäurebestimmung 18

Ehrlich, P., und Th. Keil, Kieselsäurebestimmung durch Destillation von H_2SiF_6 in einer Silberapparatur. Mit 3 Textabbildungen 254

Erdey, L., und J. Inczédy, Titrationen mit Wasserstoffperoxyd- und Natriumhypobromitmaßlösungen 410

Farah, M. Y., and S. Z. Mikhail, Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent. With 8 Figures in the Text 24

Grubitsch, H., H. Özbil und K. Kluge, Zur titrimetrischen Bestimmung des Wolframations als Bleiwolframat. Mit 1 Textabbildung 114

Hahn, F. L., Schnellbestimmung von Carbonaten. Mit 1 Textabbildung . . . 243

Heinerth, E., Zur Papierchromatographie der kondensierten Phosphate . . . 37

Hochmann, K., und I. Bayer, Hochfrequenztitrimetrische Bestimmung von Eisen(III)-ionen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Oxytetracyclin. Mit 4 Textabbildungen 88

Hoffmann, E., Quantitative Determination of Traces of Sulphides. With 1 Figure in the Text 168

Kainz, G., Teilweise Automatisierung der Acetylbestimmung: Automatische Steuerung der Essigsäuredestillation. Mit 4 Textabbildungen 32

Kainz, G., Individuelle Verbrennung organischer Verbindungen mit einer Automatik. Mit 4 Textabbildungen 427

Kapoor, R. C., Estimation of Cysteine and Cystine at Mercury Pool Electrode. With 2 Figures in the Text 1

Klement, R., und K. O. Knollmüller, Beiträge zur analytischen Chemie der Fluorophosphate. Mit 1 Textabbildung 193

König, K.-H., und H. Berg, Der Nachweis von sek. β-Oxyäthylaminen durch Fluorescenz, Polarographie, Papierchromatographie und Thermochromie. Mit 3 Textabbildungen 92

Kohlschütter, H. W., H. Getrost, G. Hofmann und H. H. Stamm, Zur Anwendung von Trennsäulen in der analytischen Chemie. Mit 5 Textabbildungen 262

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. II. Anreicherung des Zirkoniums als negativ geladener Sulfatkomplex am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 und seine Trennung von Thorium, Titan, Eisen, Aluminium und vielen anderen Elementen. Mit 5 Textabbildungen 81

Seite

Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. III. Eine neue Methode zur Anreicherung des Zirkoniums auf stark basischen Anionenaustauschern und deren Anwendung zur Bestimmung des Zirkoniums in Silicatgesteinen 170
Korkisch, J., und A. Farag, Beiträge zur analytischen Chemie des Zirkoniums. IV. Über die Adsorption des Zirkoniumascorbinatkomplexes an stark basischen Anionenaustauschern. Mit 1 Textabbildung 181
Merz, E., Über die Fällungsbedingungen von Spurenmengen Plutonium mit Mandelsäure als Fällungsreagens. Mit 1 Textabbildung 417
Pilz, W., Die analytische Verwendung von Eisen(III)-hydroxamaten. II. Mitteilung. Die Bestimmung von Estern gesättigter, ungesättigter, geradkettiger und verzweigter Fettsäuren von C_2 bis C_5 189
Püschel, R., E. Lassner und P. L. Reiser, Über die Verwendung metallspezifischer Indicatoren bei Fällungstitrationen. IV. Schnellbestimmung von Sulfat durch Titration mit Bleimaßlösung. Mit 1 Textabbildung 401
Rao, G. Gopala, V. Narayana Rao and G. Somidevamma, Cacotheline as a Specific Reagent for the Detection of Iron(II) 11
Řezáč, Z., und K. Straka, Über die Bestimmung von Schwefel in Pyritkonzentraten und über die Möglichkeit der Schwefelbestimmung in organischen und anorganischen flüchtigen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 161
Riedel, O., und E. Uhlmann, Fraktometrische Analyse von Deuterium im Wasserstoffstrom 433
Rumler, F., R. Herbolsheimer und G. Wolf, Beitrag zur komplexometrischen Sulfatbestimmung 23
Schmidt, M., und G. Talsky, Jodometrische und colorimetrische Bestimmung von Sulfanen, elementarem Schwefel und Sulfan-Schwefelgemischen. Über Säuren des Schwefels. XVI. Mit 1 Textabbildung 274
Sturm, F. v., Die Reproduzierbarkeit polarographischer Messungen. Mit 4 Textabbildungen 100
Tewari, S. N., and D. N. Tripathi, Circular Paper Chromatographic Technique for the Separation of Mixtures of Sulpha-drugs 356
Tewari, S. N., and D. N. Tripathi, Toxicological Investigations of Microquantities of Alkaloids by Ring Paper Chromatography 357
Weber, Th., und K. Cruse, Untersuchungen an Metall-Legierungen und Salzgemischen mit Hochfrequenz. Mit 23 Textabbildungen 333
Wehber, P., Chelatometrie XVII. Über Pyridin-(2-azo-4)-resorcin (PAR), Thioharnstoff und Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan 186
Wilson, R. F., and L. J. Baye, Gravimetric Determination of Palladium with 2-(o-Hydroxyphenyl) Benzoxazole 359
Ziegler M., und H.-G. Horn, Die Trennung des Molybdäns von Vanadium durch Extraktion als Tributylammonium-molybdän-thioglykolat 362
Ziegler, M., und H. Winkler, Der Nachweis des Cadmiums durch selektive Papierchromatographie 241

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Gaschromatographie (Ch. F. Spencer und J. F. Johnson; S. Dal Nogare und L. W. Safranski; C. E. Bennett, S. Dal Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis) 40
Papierchromatographie (F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih; I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga) 41
Potentiometrie (N. Tanaka und Y. Sakuma; N. Tanaka, M. Kodama, M. Sasaki und M. Sugino; Ch. N. Reilly und R. W. Schmid; Ch. N. Reilly, R. W. Schmid und D. W. Lamson) 42
Elektrode zur Bestimmung des CO_2-Druckes (K. H. Gertz und H. H. Loeschke) 43

Seite

Polarographie (M. T. Kelley und D. J. Fisher; M. T. Kelley und D. J. Fisher; M. P. Leveque und F. Roth; M. Shinagawa, H. Matsuo und H. Okashita) 44
Massenspektrometrie (D. R. McAdams; H. F. Hopp und R. Wertzler) 44
Neue o,o'-Dihydroxyazo-Indicatoren für ÄDTA-Titrationen (R. Belcher, R. A. Close und T. S. West; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West; R. Belcher, R. A. Close und T. S. West) 45
Flavyliumperchlorat als analytisches Reagens (J. Bartos) 45
Verwendung von 2,4,7-Trinitrofluorenon als Reagens zur Mikroschmelzpunktsanalyse (D. E. Laskowski, G. D. Grabar und W. C. McCrone; D. E. Laskowski und W. C. McCrone) 45
Vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur (R. Signer und E. Köhli) . . . 46
Differentialthermoanalysegerät (D. D. Williams, R. D. Barefoot und R. R. Miller; W. Rosenhain) 46
Gaschromatographie (P. Etemad-Moghadame; N. M. Turkel'taub und A. A. Žuchovickij; J. Janák, M. Krejčí und H. E. Dubský; R. M. Barrer und A. B. Robins; J. Janák; E. Cremer und R. Haupt; S. Dal Nogare und C. E. Bennett) 121
Elektrophorese in Stärkegel (G. Franglen und C. Gosselin) 123
Massenspektrometrie (C. H. Mihm, L. W. Pollock und R. O. Shelton) . . . 123
Chemische Analyse mit Hilfe von Neutronenreaktionen (U. Schindewolf) . . 124
Genauigkeit der Bestimmung von Verunreinigungen in Reinsubstanzen (W. H. Washburn und M. J. Mahoney) 125
Colorimetrische Bestimmung von Spuren bei Tüpfelreaktionen mit abgegrenzter Fleckengröße (J. H. McCarthy jr. und R. E. Stevens; R. E. Stevens und H. W. Lakin) 125
Titrationen in nichtwäßrigem Medium (N. van Meurs; J. Kráčmar und L. Šafařík; W. H. McCurdy jr. und J. Galt; N. van Meurs und E. A. M. F. Dahmen; L. Erdey und Gy. Rády) 126
Indicator bei ÄDTA-Titrationen (J. S. Fritz, R. T. Oliver und D. J. Pietrzyk) 127
Metallionentrennungen mit 2 n Natriumsulfidlösung (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) 128
Trennung von Übergangsmetallen durch Anionenaustausch (M. Kojima; M. Kojima) 128
Wasseraufnahme von aktivem Aluminiumoxyd (G. Wohlleben) 128
Trennung einer im Gemisch verschiedener Ionen enthaltenden Lösung in Kationen und Anionen (V. A. Kljačko) 129
Bestimmung der Radioaktivität von mit Tritium und ^{14}C markierten Verbindungen (R. Wolfgang und F. S. Rowland) 129
Nitranilsäure als volumetrisches Reagens zur Bestimmung von organischen Basen (J. Kráčmar und J. Zýka) 129
Organische Quecksilberverbindungen zur Bestimmung einiger Schwefelverbindungen (M. Wroński) 130
m-Nitrobenzamidoxim als Reagens (M. Kuraš und J. Bartoň) 130
Analyse von Mehrstoffsystemen mit physikalischen und physikalisch-chemischen Methoden (V. N. Skugorov) 131
Fehler bei der indirekten Bestimmung von Mikrokomponenten in festen Phasen (G. I. Gorštejn) 131
Anwendung des Lochkartensystems (L. M. Addison, E. H. Spencer und E. M. Charlet) 131
Automatisches Trübungstitrationsphotometer (H. Giesekus) 131
Photoelektrisches (direkt anzeigendes) Polarimeter (B. Carroll, H. B. Tillem und E. S. Freeman) 132
Röntgenfluorescenzanalyse und optische Spektralanalyse (M. F. Hasler) . . . 439
Gaschromatographie (A. I. M. Keulemans und G. W. A. Rijnders) 440
Papierchromatographie (K. Krishnamurti und B. V. Dhareshwar; K. Krishnamurti und B. V. Dhareshwar; K. Krishnamurti und P. Venkataratnam; Ch. K. Hordis und G. N. Kowkabany) 440

Seite

Säure-Base-Titrationen in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln (A. S. Kertes und J. M. E. Goldschmidt) 441
Zusammenhänge zwischen physikalischen Konstanten und chemischer Struktur (H. I. Waterman; C. Boelhouwer und J. Cornelissen; J. Cornelissen, J. A. Waterman und H. J. Waterman) 442
Messung von Dialysegeschwindigkeiten zur Bestimmung von Molekulargewichtsdifferenzen und Verunreinigungen (H. Hoch und R. C. Williams) . 442
Metallchelate (H. Hartkamp) 442
Beryllon II als Indicator für komplexometrische Titrationen (S.-W. Kmauk) . . 442
Automatische Apparatur zur quantitativen Auftrennung von Gemischen mit Hilfe der Gegenstromverteilung (S. Raymond) 443
Hochfrequenztitrationsgerät mit Brückenschaltung (V. A. Zarinskij und D. I. Koškin) 443

II. Analyse anorganischer Stoffe

Polarographische Bestimmung von Lithium, von Rubidium und Caesium (G. Schöber und V. Gutmann) 132
Kupfer (A. K. Mukherji und A. K. Dey; E. W. Berg und M. C. Day; O. Frehden und I. Conu) 132
Photometrische Bestimmung von Kupfer und Zink mit Zincon (R. H. Maier und J. R. Kuykendall) 134
Titration von Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel, Blei und Uranylionen mit 8-Hydroxychinolin (W. G. Boyle jr. und R. J. Robinson) 134
Beryllium (R. Vanossi; R. Vanossi) 135
Trennung und Nachweis des Magnesiums und der Alkalien (L. S. Bark und W. F. Jones) 235
Bestimmung von Calcium und Magnesium (M. Mihâlcescu, L. Giménez Estelles und A. A. Bernai) 136
Mitfällung kleiner Mengen Barium (und Radium) bei der induzierten Fällung von Bleisulfat aus ammoniumacetathaltiger Lösung (M. Shinagawa und T. Murata; M. Shinagawa und T. Murata) 136
Trennung von Zink und Kobalt (Ju. V. Moračevskij und Z. S. Bašun) . . . 136
Quecksilber (M. Bobtelsky und J. Eisenstadter) 137
Schnellmethode zur Bestimmung von Quecksilber(II) (E. Popper, N. Ariton, L. Proinov und R. Crăciuneanu) 137
Bor (G. S. Spicer und J. D. H. Strickland; G. S. Spicer und J. D. H. Strickland; H. Fukamauchi, M. Sekiguchi und K. Doguchi) 138
Seltene Erden (B. K. Preobraženskij und O. M. Lilova; G. Brunisholz) . . 140
Bildung von Protaktinat(V)-ionen (Z. Jakovac und M. Lederer) 141
Uran (A. K. Mukherji und A. K. Dey; S. Shibata und T. Matsumae; K. L. Cheng) 141
Farbreaktionen zum qualitativen Nachweis von Uran(VI) und Thorium(IV) mit „Arsenazo" (J. S. Fritz und E. C. Bradford) 142
Abtrennung von Uran(VI) und Plutonium(VI) (F. L. Moore) 142
Trennung des Galliums von Blei und Cadmium durch Ionenaustausch (Je. P. Cincevič und G. Je. Nazarova) 143
Nachweis löslicher Hydrogencarbonate (A. G. Lahiri) 143
Fluorimetrischer Nachweis von Zinn(II) (J. R. A. Anderson und J. L. Garnett; J. R. A. Anderson, B. Crawford und J. L. Garnett) 144
Titan (M. Ishidate, Y. Yamane und T. Tamano) 144
Zirkonium (Ju. I. Usatenko und G. E. Beklešova; E. C. Olson und P. J. Elving; F. G. Žarovskij und A. T. Pilipenko) 144
Potentiometrische Titration von Ammoniak und Hydroxylamin bei Gegenwart polymerer Hydroxamsäuren (F. Schouteden und J. Herbots) 145
Maßanalytische Bestimmung von Hydrazin (B. R. Sant) 146
Colorimetrische Bestimmung von HNO_2, $H_2N_2O_2$, NH_2OH und NH_4OH nebeneinander (G. Ferrari) 146
Bestimmung von Stickstoffdioxyd (S. A. Greene und H. Pust) 146

Seite

Maßanalytische Bestimmung von Nitrat und Nitrit (O. R. Gottlieb und M. Taveira Magalhães) 147
Phosphate (M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc; F. Kawamura und H. Namiki) 147
Spektrophotometrische Bestimmung von Arsen (B. Christau) 148
Extraktion von Antimonjodid mit Benzol (R. W. Ramette) 148
Abtrennung des Vanadiums und Scandiums von Titan bzw. des Arsens von Germanium (und Gallium) (U. Schindewolf und J. W. Irvine jr.) 149
Quantitative Trennung von Niob und Tantal (A. K. Majumdar und J. B. R. Chowdhury; A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) 149
Sulfat (C. J. van Nieuwenburg und B. F. E. van Bevervoorde; G. B. Pasovskaja) 151
Trennung von Tellurit und Tellurat durch Ionenaustausch (K. Kimura, N. Ikeda und M. Inarida) 151
Chrom (J. A. Dean und M. L. Beverly; R. W. Cline, R. E. Simmons und W. R. Rossmassler) 152
Trennung des Molybdäns von Eisen, Aluminium und Calcium an einem Anionenaustauscher (Ju. V. Moračevskij und M. N. Gordeeva) 153
Fluorid (H. M. Nielsen; S. Megregian; W. W. Brandt und A. A. Duswalt jr., W. E. Harris) 153
Chlorid (J. H. Cannon; K. Schwartz; H. V. Malmstadt und E. R. Fett) . . 154
Eisen (M. Grat-Cabanag; M. Grat-Cabanac) 154
Trennung von Eisen(III) und Aluminium durch Anionenaustausch (L. D. C. Bok und V. C. O. Schuler; H. Teicher und L. Gordon; K. A. Kraus und G. E. Moore) 155
Kobalt (Th. I. Pirtea und E. Aatonescu; W. Biltz; W. van den Bossche und J. Hoste) 155
Nickel (A. D. Šunko; L. D. Brake, W. M. McNabb und J. F. Hazel; L. D. Brake, W. M. McNabb und J. F. Hazel) 156
Platinmetalle (F. E. Beamisch und W. A. E. McBryde; F. E. Beamish und W. A. E. McBryde; E. W. Berg und W. L. Senn jr.) 157
Trennung von Kalium und Natrium durch Ionenaustausch (F. Oehlmann und M. Heimer) 364
Verwendung von „Säurechromdunkelblau" und „Säurechromblau K" als Indicatoren für die komplexometrische Calcium- und Magnesiumtitration (T. B. Stjunkel und E. M. Jakimec) 365
Papierchromatographische Strontium- und Bariumbestimmung (F. Modreanu; F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov) 365
Photometrische Zinkbestimmung (A. I. Krupkin und L. A. Žečkova) 365
Isolierung trägerfreien Yttriums aus dem radioaktiven System Strontium-Yttrium (H. Hamaguchi, N. Ikeda und T. Kawashima) 366
Cer (Z. F. Šachova und S. A. Gavrilova) 366
Thorium (F. V. Zaikovskij und L. I. Gerchardt; O. A. Nietzel, B. W. Wessling und M. A. DeSesa) 366
Uran (M. Sakanoue; Ju. V. Moračevsky und I. A. Cerkovnickaja) 368
Gallium (A. M. Lukin und G. B. Zavarichina; V. A. Nazarenko und S. Ja. Vinkoveckaja; V. S. Saltykova und E. A. Fabrikova) 368
Indirekte photometrische Bestimmung von Cyanidionen (O. A. Ohlweiler und J. O. Meditsch; O. A. Ohlweiler und J. O. Meditsch) 370
Photometrische Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron (A. Hillebrant und J. Hoste; P. Stipanits und F. Hecht) 371
Nachweis und Trennung von Titan und Chrom (V. M. Bhuchar und M. R. Verma) 371
Indirekte Bestimmung von Phosphorspuren (C. H. Lueck und D. F. Boltz; D. F. Boltz und M. G. Mellon) 371
Gravimetrische Molybdän- und Wolframbestimmung mit 4-Amino-4-chlorodiphenyl (Shu-Chuan Liang und Shun-Jung Wang) 372
Wolfram (K. B. Jacimirskij und V. I. Rigin) 372

Seite

Fluor (Shu-Chuan Liang und Yung-Chao Chen; V. P. Gladyšev und G. A. Tolstikov) 373
Eisen (Y. Oka und S. Matsuo; R. N. Golovatij) 374
Analytische Ausnutzung des Redox-Verhaltens von Kobaltchelaten (K. L. Cheng) 375
Spektralphotometrische Bestimmung von Nickel (D. A. Skoog, M.-G. Lai und A. Furst) 375

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

C-H-Bestimmung (T. T. White, V. A. Campanile, E. J. Agazzi, L. D. TeSelle, P. C. Tait, F. R. Brooks und E. D. Peters; F. O. Fischer) 46
Bestimmung von Stickstoff (R. F. Gómez Vigide) 47
Bestimmung von Stickstoff und Halogenen sowie von Stickstoff, Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen aus derselben Einwaage (P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova; P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova; J. B. Niederl, V. Niederl und M. Eitingon) 48
Bestimmung von Schwefel (J. F. Alicino; W. Schöniger; P. N. Fedoseev; C. Bergamini und M. Maltagliati; I. Lysyj und J. E. Zarembo; W. Schöniger; O. Mikl und J. Pech) 48
Mikroanalyse von organischen Fluorverbindungen (T. S. Ma) 50
Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in schwer löslichen Verbindungen (G. W. Perold und J. M. Snyman) 283
Bestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen (B. C. Southworth, J. H. Hodecker und K. D. Fleischer; W. Schöniger) 283
Bestimmung von Quecksilber und Phosphor in quecksilberorganischen Verbindungen (G. Baluja-Marcos; A. P. Briggs) 284
Bestimmung von Kohlenstoff in kleinen Mengen fester organischer Substanzen (A. W. Tickner) 284
Spektrochemischer Nachweis von Silicium in organischen Siliciumverbindungen (J. Radell, P. D. Hunt, E. C. Murray und W. D. Burrows) 285
Stickstoff (F. Feigl und J. R. Amaral; S. Ohashi, Y. Takayama, S. Taki und H. Toya; S. Ohashi; W. E. Dickinson) 285
Sauerstoffbestimmung in organischen Verbindungen (M. Schütze; K. Imaeda) . 286
Schwefel, Halogene (M. Boetius, G. Gutbier und H. Reith; W. Schöniger; R. Geyer; Th. Leipert; M. Ionescu und I. Goia; I. Irimescu und E. Chirnoagă; A. Kondo; W. Chodkiewicz und P. Cadiot) 286
Neue organisch-chemische Bestimmungsmethoden (G. Tokár, Gy. Gál und I. Simonyi) 288

2. Qualitative und quantitative Analyse

Quantitative Gruppentyp-Analyse für bestimmte, oxydierte organische Verbindungen (E. L. Saier und R. H. Hughes) 376
Nachweis und quantitative Bestimmung von tertiären Butylgruppen in Kohlenwasserstoffen (W. Boog und E. D. Kunst) 376
Olefine (E. H. Unger) 376
Acidimetrische Bestimmung des Acetylenwasserstoffs in organischer Lösung (M. Miocque und J. A. Gautier) 377
Trennung und Analyse eines Gemisches von Chlorierungsprodukten des Methans (D. A. Vjachirev und L. E. Rešetnikova) 377
Bestimmung von Phosphor- und Schwefelsäureestern oder Halogeniden (W. H. Baldwin und C. E. Higgins) 377
Papierchromatographie aliphatischer Amine (M. Večeřa und H. Gasparič; K. Macek, J. Hacaperková und B. Kakáč; R. Munier und M. Macheboeuf) 378
Bestimmung von quaternären Ammoniumhalogeniden (C. Hennart und E. Merlin) 379

Seite

Vorprüfung auf stickstoff- und sauerstoffhaltige Atomgruppen in organischen Verbindungen (F. Feigl und J. R. Amaral) 379
Reaktion von Carbonylverbindungen mit Dinitrophenylhydrazin (N. D. Cheronis und V. M. Levey; N. D. Cheronis, H. Stein und V. M. Levey) . . . 380
Fettsäuren (A. T. H. Burness und H. K. King; R. Ostreux, J. Guillaume und J. Laturaze; J. Spiteri; S. Fiker und V. Hájek; P. Mukerjee; P. Mukerjee; Ch. M. Coleman und G. Middlebrook) 380
Trennung von Fettsäureestern durch Gas-Flüssigkeitschromatographie (S. R. Lipsky und R. A. Landowne) 382
Spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Essigsäureanhydrid (K. J. Morgan) 382
Mikrobestimmung von Bernsteinsäure (M. B. Waitzman und E. Q. Adams) . . 383
Oxydimetrische Bestimmung von Weinsäure (A. Berka und J. Zýka) 383
Identifizierung von Disacchariden (J. W. White jr., C. R. Eddy, J. Petty und N. Hoban) 383
Trennung von m- und p-Xylol (A. Zlatkis, L. O'Brien und Ph. R. Scholly; R. P. Scott und J. D. Cheshire) 384
Abtrennung von Benz-5,6-anthracen-^{14}C (R. Muxart; D. S. Tardell) 384
Bestimmung von Phenolen durch Bromierung (A. K. Ingberman) 384
Coulometrische Titration von Mono -und Dihydroxybenzolen mit Halogenen (F. Čůta und Z. Kučera) 385
Nachweis und Bestimmung von Pyridin und seinen Derivaten (W. Nielsch; E. Asmus und H. Garschagen; E. Asmus und H.-F. Kurandt) 386
Papierchromatographische Bestimmung von 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure und 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure (J. Latinák und L. Skalický; J. Latinák und Skalický; J. Latinák; J. Latinák) 386
Papierchromatographischer Nachweis N-alkylierter Benzidine (J. Gasparič und M. Matrka; J. Gasparič, J. Petránek und M. Večeřa; J. Gasparič und M. Večeřa) 387
Farbreaktionen von Phenolen mit Xanthydrol (N. P. Javorskij) 387
Potentiometrische Titration von Malachitgrün und Brillantgrün (M. Matrka und V. Hanousek) 388
Trennung von Carotinoiden (A. E. Purcell) 388
IR-Spektren von Furan-, Pyrrol- und Thiophenderivaten (M. Yamaguchi) . . 389
Colorimetrische Bestimmung von Histamin (S. M. Rosenthal und H. Tabor; J. Thouvenot, N. Flavian und R. Weber) 389
Nichtwäßtige Titration organischer Basen mit Perchlorsäure (M. Rink, R. Lux und E. Franken) 389

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Papierchromatographische Trennung kondensierter Phosphate in Zusätzen zu Lebensmitteln (J. Schormüller und G. Würdig; J. Schormüller und G. Würdig; J.-P. Ebel und Mitarb.; H. Grunze und E. Thilo; K. Gassner; N. C. Ganguli) 50
Nachweis der Aminosäure im frischen und gärenden Most (K. Hennig und P. Venter; Th. Wieland und G. Pfleiderer) 51
Aldehydbestimmung in Wein über die Bisulfitverbindung (E. Kielhöfer und H. Aumann) 52
Potentiometrische Titration des Gesamtsäuregehaltes von Weinen und Likören (T. Salo, R. J. Peltonen und B. Ståhlström) 52
Elektronenmikroskopischer Nachweis der Fettkügelchenhüllen der Milch (E. Knoop, A. Wortmann und A.-M. Knoop) 52
Anwendung mikroskopischer Methoden bei der Untersuchung von Milchpulver (N. King) 53
Calciumbestimmung in Fleisch und Knochenmehl (M. Lapidus und F. E. Mellon) 53

Seite

Vitamine (Y. Kaziro; H. Holzer; D. E. Green, D. Herbert und V. Subrahmanyan; E. Racker; A. Mariani und C. Vicari) 53
Bestimmung von Naphtholgelb und anderen gelben Farbstoffen in Senf (P. Ph. Legrand; I. Saenz-Lascano-Ruiz) 54
Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle (J. Eichenberger) 55
Nachweis entschwefelter Traubensäfte (J. Koch und H. Schwahn) 158
Verfahren zur Unterscheidung naturreiner und gezuckerter Weine (H. Rebelein; H. Rentschler und H. Tanner) 158
Bestimmung von sek. Butanol und Isopropanol in vergorenen Flüssigkeiten besonders in Wein (L. Genevois und M. Lafon) 158
Papierchromatographische Untersuchung der Eiweißstoffe des Weines (J. Koch und G. Breithauer; F. E. McFarren; F. Cramer; W. Diemair, H. Janecke und G. Krieger) 158
Identifizierung einzelner Öle und der Nachweis von Verfälschungen in Speiseölen (J. G. Bartlet und J. H. Mahon; J. G. Bartlet) 159
Analytisches Hilfsmittel in der Milchforschung (D. Merten und H. Lagoni) . . 160
Bestimmung des ^{90}Sr-Gehaltes von Milch und Milchpräparaten (A. Miserez) . . 160
Papierchromatographischer Nachweis der freien Aminosäuren des Milchserums (H. F. Hetzel) 160
Untersuchung von Kunststoffen für die Lebensmittelindustrie auf Weichmacher (M. Staub) 289
Bestimmung kleiner Mengen Methanol in Branntweinen (G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff; H. Lapp und H, Reimers; G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff) 289
Untersuchung von Schweineschmalz (R. Grau und A. Mirna; F. Pallauf; J. Wurziger; H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert; H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert) 290
Wasserbestimmung in Glycerin, Margarine, Ölen und Fetten (C. B. Stuffins) . 290
Wassergehaltsbestimmung in Butter 290
Mikrobestimmung von Eisen in Getreide (R. E. Salomon und E. M. Livingston) 291
Nachweis von Sorbitan-monofettsäureestern, Polyoxyäthylen-fettsäureestern und Polyoxyäthylen-Sorbitan-monofettsäureestern in Backhilfsmitteln (R. Schrepfer und H. Egle) 291
Trockensubstanzbestimmung von Speiseeis (J. Kottász) 292
Nachweismöglichkeiten der Alginsäure und Alginate (W. Diemair und H. H. Weichel; J. Koch und G. Bretthaur) 292
Milch (A. Miserez; H. Flaschka und H. Abdine; R. Charonnat, M. Miocque und J. Yonger; G. Dragon) 293
Amtliche Bestimmung des Gehaltes an Rohfett in Fischmehlen (H. Treiber) . 295
Bestimmung von Coffein in Kaffee und Kaffee-Extrakten (P. Raymond und E. L. Krugers Dagneaux; H. Hadorn und R. Jungkunz) 295
Vitamine (W. Frömel; W. Frömel; W. G. Bechtel und C. M. Hollenbeck; K. J. Hayden und R. H. Elkington; K. J. Hayden; F. B. Weakley und L. L. McKinney) 296
Bestimmung von Fumarase in Bäckereihefe (G. Favelukes) 298
Bestimmung der Absorption und Desorption von Ammoniak an Citrusfrüchten und Verpackungsmaterial (F. A. Gunther, R. C. Blinn, M. J. Kolbezen, C. W. Wilson und R. A. Conkin) 298

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (I. B. Kogan; V. S. Fichtengolc und N. P. Kozlowa) 55
Wasser, Abwasser (S. Zagrodzki und H. Zaorska; Joint A.B.C.M.-S.A.C.-Committee; W. N. Aldridge; T. Nash; Joint A.B.C.M.-S.A.C.-Committee) 56
Analyse von metallkeramischen Legierungen, die Silber, Wolfram und Nickel enthalten (W. A. Obolončik und K. D. Modylevskaja) 57

Seite

Schnellverfahren zur Bestimmung von Magnesium in der Ligatur Mg + FeSi (A. V. Jevko) 58
Komplexometrische Bestimmung von Magnesium in Gegenwart von Aluminium (M. V. Liberman; R. Přibil; J. A. Ritchie) 58
Spektrochemische Bestimmung von Platin und Palladium in Uran (O. I. Bufatin, A. N. Zaidel' und N. I. Kaliteevskij) 59
Eine Methode zur gleichzeitigen spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Rhodium und Platin in Plutonium (M. E. Smith; G. H. Ayres, B. L. Tuffly und J. S. Forrester) 59
Photometrische Bestimmung von Eisen in Reinzinn und in Zinnschmelzen für die Verzinnung von Stahlblech (H. Ploum) 60
Spektrometrische Bestimmung von kleineren Mengen Aluminium in Zinn -und Bleilegierungen (K. Ota) 60
Spektralanalyse von Lagermetall (N. L. Fiškova) 61
Bestimmung von Blei, Kupfer, Antimon und Zinn nebeneinander in Lagermetallen (M. E. Garate und M. T. Garate) 61
Bestimmung des Zinn- und des eisenlegierten Zinngehaltes von Weißblech (F. Cooke und C. E. A. Shanahan; C. T. Kunze und A. R. Willey) 62
Bestimmung von Kohlenstoff in Titan und Zirkonium und ihren Legierungen (D. F. Wood und M. Williams; W. T. Elwell und D. F. Wood) 62
Photometrische Bestimmungsmethode von Tantal in Titan und dessen Legierungen mit dem Reagens Arsenazo (E. I. Nikitina) 62
Bestimmung von Arsen in reinen Metallen (V. A. Nazarenko, G. V. Fljantikova und N. V. Lebedeva) 63
Spektralanalytische Bestimmung von Blei, Zinn, Cadmium und Wismut in metallischem Rhenium (Ju. I. Kunecko) 65
Schnellbestimmung von Kupfer, Wismut, Zinn, Antimon, Arsen und Blei in Ferrowolfram (N. M. Kostjanovskaja und M. V. Babaev) 65
Eisen, Stahl (R. Boulin; G. V. L. N. Murty; A. I. Lazarev und V. I. Lazareva; I. S. Mustafin und Je. A. Kaškovskaja; V. I. Kuznecov und L. V. Kozyreva) 66
Schnellbestimmung von CaO in Zuschlagstoffen (A. V. Lukanin und I. I. Palatnik) 68
Bleikonzentrate (G. Burlacu, O. Bot und I. Antonescu; L. B. Zaičikova, N. N. Lutčenco und V. P. Joffe) 68
Bestimmung von Vanadium in Ablagerungen an Heizflächen von Dampfkesseln und an Schaufeln von Gasturbinen (K. I. Sekt und T. P. Kuznecova) 69
Schnellanalyse von Hochofenschlacke (P. I. Procenko) 70
Bestimmung von Zink in Gummierzeugnissen (K. E. Kress) 70
Bestimmung von Polyisobutylen in Gummierzeugnissen (K. E. Kress) 71
Bromzahlen von Propylen- und Butylenpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht (J. C. S. Wood) 72
Bestimmung des α-Glykolgehaltes von Epoxydharzen (G. A. Stenmark) . . . 72
Schnelle Prüfung von Lacken auf Stickstoff, Silicium, Phosphor und Titan (M. H. Swann und G. G. Esposito) 72
Gaschromatographische Untersuchungen zur Trennung von Phosphonitrilchloriden (F. G. R. Gimblett) 73
Analysenmethode für technische Gase, die aus H_2S, CS_2 und COS bestehen (K. E. Perepelkin und Ja. Z. Sorokin) 201
Kupfer und Zink in Legierungen (V. A. Chadejev und A. K. Ždanov) 201
Bestimmung von Tantalspuren in Zirkonium und Niob (V. A. Nazarenko und M. B. Šustova) 202
Carbidbestimmung in hochlegierten und in nichtrostenden Stählen durch Elektrolyse (M. M. Šapiro) 203
Anreicherung von Cd, Pb und Bi bei der Analyse hitzebeständiger Nickel-, Molybdän- und Nickel-Wolfram-Legierungen (A. K. Babko und P. V. Marčenko) 203
Uranbestimmung in Erzen (S. Umemoto, M. Ishikawa und S. Watanabe) . . 204

Seite
Bestimmung von Uran, Thorium und Ionium im Meerschlamm (L. A. Kuz'mina) 204
Photometrische Bestimmung des Germaniums in Erzen, Kohlen und Industrieabfällen (V. A. Nazarenko, N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja) . . . 205
Neue Methode zur Bestimmung von sulfidischem Zinn in Erzen (L. V. Zverev und N. V. Petrova) 206
Bestimmung von Molybdän in Thoriumoxydschlamm, Stahl und Uranylsulfatlösung (G. Goldstein, D. L. Mannig und O. Menis) 206
Schwefelbestimmung durch Reduktion mit Zinkdampf (M. S. Kurčatov) . . . 207
Bestimmung von Sulfatbeimengungen in löslichen Phosphaten (G. V. Zavarov) 207
Bestimmung von Fluor in Kryolith (Š. K. Ašratova) 208
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Eisenerzen (O. V. Dacenko) . . 208
Bestimmung von Zink in Eisenerzen bei Gegenwart von Kobalt (Y. Umezaki) 209
Bestimmung von m-Nitrobenzoesäure in Elektrolyten der Zinnregenerierung (N. N. Lapin und A. T. Sljusarev) 209
Bestimmung von Thiosulfat und Rhodanid in Sulfidierungsbädern (F. K. Baev, R. I. Frenkel und Z. I. Storoženko; A. Kurtenacker und R. Wollak; E. Schulek) 209
Bestimmung von Natriumsilicofluorid in Verchromungsbädern (S. Musha und T. Higashino) 210
Radiometrische Bestimmung von Kalium im Boden (M. Górski und S. Moskal) 210
Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Brennstoffen und Brennstoffaschen (W. Radmacher und W. Schmitz) 210
Massenspektrometrische Analyse der Olefine in Benzinen (L. Mikkelsen, R. L. Hopkins und D. Y. Yee) 211
Analyse höhermolekularer, besonders ungesättigter Verbindungen (H. E. Lumpkin) 211
Bestimmung des Isoparaffingehaltes von Benzinen (W. C. Ferguson und H. E. Howard) 212
Bestimmung des Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Rohbenzol und Benzolfraktionen (S. G. Faingold) 212
Bestimmung des Benzolgehaltes von Toluol (F. Martin, J. Courteix und S. Vertaoier) 212
Direkte Bestimmung von freiem Tocopherol in Ölsaaten (A. S. Sethi und A. R. S. Kartha; H. Kaunitz und J. J. Beaver) 212
Nachweis von Zusätzen halbtrocknender Öle in Olivenöl (J. Vizern und L. Guillot) 213
Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen von Gelatine und Leim (A. Clavier und J. Pouradier) 213
Bestimmung kleiner Mengen von Kupfer in Gelatine (G. Russell und P. J. Hart) 213
Mikrobestimmung von Silicium in Pflanzen (R. J. Volk und R. L. Weintraub) 214
Bestimmung kleiner Mengen von Germanium in Pflanzensubstanz (H. Kick und H. Arent; W. A. Schneider jr. und E. B. Sandell) 215
Molekulargewicht von Ligninpräparaten (S. K. Gross, K. Sarkanen und C. Schuerch) 215
Photocolorimetrische Bestimmung von Kieselsäure als Silicomolybdänblau in hydrolysierenden und nicht hydrolysierenden Äthylsilicaten (E. I. Fogel'son) 215
Atmosphärische Luft (M. B. Jacobs und S. Hochheiser; F. T. Eggertsen und F. M. Nelsen; F. H. Goldman und H. Yagoda; K. W. Wilson; B. E. Dixon, G. C. Hands und A. F. F. Bartlett) 299
Bestimmung von Kohlendioxyd in Auspuffgasen (J. L. Parsons, J. C. Neerman, J. R. Lifsitz und F. R. Bryan) 300
Gaschromatographische Bestimmung kleinster Mengen Schwefelkohlenstoff in Kohlendioxyd und inerten Gasen (J. Sverak und P. L. Reiser; J. Sverak und P. L. Reiser) 301

Seite

Coulometrisches Verfahren zur kontinuierlichen Sauerstoffbestimmung (I. Sakamaki und S. Yuki) 301
Wasseruntersuchung (L. Krieger; L. Krieger; P. Fleury; J. K. Johannesson) 302
Spektrophotometrische Kupferbestimmung mit 2,2′-Chinolyl (J. P. Riley und P. Sinhaseni) 302
Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen in Metallen (R. E. Fryxell; E. L. Bennet, J. H. Harley und R. M. Fowler) 303
Bestimmung von Wasserstoff in Magnesium (E. G. Bobalek und S. A. Shrader, M. Codell und G. Norwitz) 303
Photometrische Berylliumbestimmung in Aluminium, Eisen, Kupfer, Blei, Titan und deren Legierungen (U. T. Hill; U. T. Hill) 303
Bestimmung von Spuren an Verunreinigungen in Reaktormaterialien (J. Minczewski) 304
Colorimetrische Kupferbestimmung in Zinn (S. Ikeda und H. Nagai) 304
Coulometrische Reduktion von Oxyden auf Zinnplattierungen (R. P. Frankenthal, T. J. Butler und R. T. Davis jr.) 305
Sauerstoffbestimmung in Titan (S. J. Bennett und L. C. Covington) 305
Bestimmung von Zirkonium in Titanlegierungen (R. A. Papucci und J. J. Klingenberg; J. J. Klingenberg und R. A. Papucci; R. A. Papucci, D. M. Fleishman und J. J. Klingenberg; R. A. Papucci und J. J. Klingenberg) 305
Bestimmung von Spuren anderer Metalle in Zirkonium und seinen Verbindungen (O. G. Koch) 306
Trennung von Antimon und Zinn durch Anionenaustausch (J. Dawson und R. J. Magee) 306
Bestimmung von Antimon, Zinn und Blei (J. Dawson und J. R. Magee) . . . 307
Analyse von Wismutlegierungen mit Uran- und Neodym- bzw. Praseodymgehalten (G. W. Milner und J. W. Edwards; G. W. C. Milner und J. W. Edwards; G. W. C. Milner und J. H. Nunn) 307
Bestimmung von Vanadium im metallischen Vanadium, in Legierungen und in der Vanadinsäure (F. Nouyrigat) 308
Bestimmung von Spuren anderer Metalle im Reinstselen (O. G. Koch; O. G. Koch) 309
Bestimmung kleiner Mengen Arsen in Selen (J. F. Reed) 309
Photometrische Bestimmung kleiner Eisengehalte in Chrom, Mangan oder Nickel (K. Motojiwa und H. Hashitani) 310
Eisen, Stahl (R. H. Tyas; H. Zitter und H. Krainer; P. D. Korž und A. P. Eršova; E. Stengel; A. Gotta; R. Suárez-Acosta; J. J. Lingane und R. L. Pecsok; N. M. Popova und L. V. Zaslavskaja; G. Limmer; M. Tsuchiya) 310
Spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Schwefel (H. Kitagawa und N. Shibata) 313
Photometrische Bestimmung kleiner Kupfergehalte in metallischem Nickel oder Kobalt (S. E. Krejmer und L. P. Butylkin) 313
Bestimmung von Schwefeleinschlüssen in galvanischen Nickel- und Kupferüberzügen (A. A. Sutjagina) 313
Spektrochemische Selenbestimmung in Kieserzen (E. Schroll und W. Rockenbauer; A. Gatterer und V. Frodl; E. Salpeter) 314
Spektrographische Bestimmung seltener Elemente in Silicaten (C. O. Harvey und K. L. H. Murray) 314
Spektralanalytische Spurenanalyse natürlicher und synthetischer Titanmineralien (O. Thieme) 315
Bestimmung von Blei in Monazitsand (R. A. Powell und C. A. Kinser) . . . 315
Gleichzeitige Bestimmung des Wasser- und Gesamtcarbonatgehaltes in Phosphoriten (A. Jeczalik) 316
Bestimmung von Kupfer und Zink in Natriumchlorid (K. Sugihara und T. Saito) 316

Seite

Spektrochemische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Eisen in Kupfer -und Kobaltkonzentraten (G. L. Mason und Z. de Beer; C. Feldman) 317
Quantitative Röntgendiffraktionsanalyse von Böhmit-Hydrargillitgemischen (Gy. Menczel) 317
Bestimmung des Fluorgehaltes von Aluminiumfluorid (L. V. Haff, C. P. Butler und J. D. Bisso) 317
Bestimmung des Fluorgehaltes in Uran(IV)-fluorid und anderen Uranverbindungen (K. F. Sporek) 317
Halbquantitative Bestimmung von Calcium als Verunreinigung in Kaliumdichromat (F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und M. L. Rexach-M. de Lizarduy; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muñoz und R. Escobar-Godoy) 318
Bestimmung von Graphit in Katalysatoren, die Magnesit enthalten (W. A. Frad und P. G. Herold; G. L. McCreery) 318
Bestimmung des Wassergehaltes oxydischer Katalysatoren (J. K. Lee und S. W. Weller) 318
Mikrobestimmung von Chrom in konzentrierten Alkalisalzlösungen (C. K. Mann und J. C. White) 319
Abtrennung von Zink aus Nickelsalzlösungen (L. Bloch) 319
Bodenuntersuchung (P. J. Rennie; E. Radet) 320
Bestimmung von Arsen in Kohle und Koks (A. Crawford, J. G. Palmer und J. H. Wood) 390
Bestimmung des Gesamtgehaltes von Pyridinen und Chinolinen in Kohlenteerfraktionen (T. L. Chang und C. Karr jr.) 391
Bestimmung von Pyridinbasen in Steinkohlenteeren (K. Tsuda, N. Ikekawa, H. Shindo und Y. Sato) 391
Analysen von hochsiedenden Kohlenhydrierungsprodukten (A. G. Sharkley jr., G. Wood und R. A. Friedel; H. E. Lumpkin; F. H. Field und S. H. Hastings) 392
Erdöl (B. J. Mair, P. E. Eberly jr., N. C. Krouskop und F. D. Rossini; A. R. Glasgow jr., R. J. Gordon, C. B. Willingham, B. J. Mair und F. D. Rossini; J. Cornelissen, J. A. Waterman und H. J. Waterman; J. Hansen und C. R. Hodgkins; T. L. Marple, G. Matsuyama und L. W. Burdett) . 392
Kennzeichnung von festen Paraffinen (G. Koenig; Gross und Grodde) . . . 393
Bestimmung der Ölgehalte in Paraffinen und Paraffingatschen (W. Hager) . . 394
Nachweis der Reinheit eines Paraffins (H. J. Eichhoff und G. Titschack) . . 394
Phasenübergänge in Wachsen (J. M. Martin jr., R. W. B. Johnston, H. J. Cannon und M. J. O'Neal) 394
Röntgenspektrometrische Bestimmung von Kupfer und Molybdän in Pflanzen (V. A. Lazar und K. C. Beeson) 395
Quantitative Bestimmung von 2-(3)-Benzoxazolinon in Roggensamen (P. K. Hietala und A. I. Virtanen) 395
Bestimmung des Gehaltes an Gesamtgossypol in Baumwollsaatmehl und Baumwollsaatfruchtfleich (F. H. Smith) 396
Bestimmung von Öl und Rohfett in pflanzlichen Erzeugnissen (D. A. Shearer und R. B. Carson) 396
Bestimmung des Unverseifbaren in Tallöldestillaten (S. T. Bauer, R. E. Price und P. R. Gill) 396
Fällung von Harzsäuren mit Hexamethylendiamin (L. Desalbres und R. Dubéarnès) 397
Papierchromatographische Trennung von Gallussäureestern aus Pflanzenmaterial (L. Hörhammer, H. Wagner, J. Izquierdo und H. Endres) . . . 397
Bestimmung des Verätherungsgrades von Carboxymethylcellulose (E. Wurz; C. V. Francis; R. W. Eyler; J. Stawitz) 397
Chemische Analyse von Celluloseacetobutyraten (W. Voss und H. Reimschüssel) 398
Unterscheidung von Aldehyd- und Ketogruppen in den Oxydationsprodukten von Polyenen (J. P. Critchley, J. Friend und T. Swain; G. J. A. Pitt, F. D. Collins, R. A. Morton und P. Stok) 398

Seite

Halbmikrobestimmung von Chlor in Polyvinylchlorid und verwandten Polymeren (J. Haslam und J. I. Hall) 399
Bestimmung kleiner Mengen Aceton in monomerem Methylmethacrylat (Y. Takayama und F. Tokiwa) 399
Bestimmung von Biphenyl in Polyphenylen (L. Silverman und M. E. Shideler) 400
Bestimmung von Phosphor in Polyäthylenterephthalat (G. Telep und R. Ehrlich) 400

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Ionenaustauscher und ihre Verwendung in Pharmazie und Medizin (G. Naumann; G. Naumann; G. Naumann) 216
Bestimmung von Meprobamat (O. Cerri und A. Spialtini; B. J. Ludwig und A. J. Hoffman) 217
Colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Amylocain (J. Deltombe und G. Leboutte) 218
Nachweis von Hypnotica auf Papierchromatogrammen (H. Tsukamoto und M. Yoshimura) 218
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Chlorhexidin [1,6-Di(N′-p-chlorphenylbiguanidid-N-5)hexan] in pharmazeutischen Zubereitungen (A. Holbrook) 219
Qualitative Reaktion auf m-Aminophenol und p-Aminosalicylsäure (G. Ja. Vanag und E. Ja. Lukevic) 219
Fluorescenzmikroskopische Identifizierung der Sulfonamide Sulfadiazin, Sulfamerazin, Sulfadimidin und Sulfisomidin (I. Tschudi-Steiner) . . . 220
Colorimetrische Bestimmung von Sulfathioharnstoff (Badional) (E. Zöllner und G. Vastach) 220
Analytische Eigenschaften von Promazin und Chlorpromazin sowie deren Trennung durch Elektrophorese (A. Caló, A. Mariani und O. Mariani-Marelli) 220
Verbesserte Raymond-Reaktion auf Herzglykoside (K. Repke) 221
Digitocinbestimmung in Tabletten (W. A. Mannell, A. Lavallee, R. A. Carioto und M. G. Allmark; D. Banes) 221
Azotometrische Bestimmung von Antipyrin (M. Yamagishi, M. Yokoo und S. Inoue) 221
Bestimmung der Ribonucleinsäure nach der Orcinmethode (T. F. Slater) . . . 222
Alkaloide (M. I. Gorjajev, R. N. Sazonova und I. M. Šabanov; M. P. Febvre; R. Hegnauer und H. Flück; Vitali-Morin; M. P. Febvre; G. L. Szendey; B. L. Herrington und M. P. Starr; A. L. Hayden, L. A. Ford und A. E. H. Houk; I. Bayer; I. Rácz und Gy. Kedvessy) . . 222
Bestimmung der Fettsäuren im Mutterkornöl (V. Tišler) 225
Nachweis freier Aminosäuren im Honigtau des Mutterkorns (D. Gröger) . . . 225
Qualitativer Nachweis nicht zugelassener Narcotica mit Hilfe der Tüpfelanalyse (K. F. Lampe) 226
Bestimmung von Quecksilberoxycyanid (F. P. Wilson, P. H. B. Ingle und C. G. Butler) 443
Komplexometrische Bestimmung von Wismut in pharmazeutischen Präparaten (F. Buben und J. Körbl; V. Suk, O. Koldinský und M. Malát; G. C. Minola und B. Rocchi) 444
Messung des Alkoholgehaltes extrakthaltiger Flüssigkeiten (J. Krutzsch) . . 444
Ätherische Öle (M. I. Blake; B. J. Frydman, A. L. Montes und A. Troparevsky; B. J. Frydman, A. L. Montes und A. Troparevsky; B. J. Frydman, A. L. Montes und A. Troparevsky) 445
Identifizierung von β-Sitosterol in Chaksu-Öl (I. Sen Gupta und E. Mosettig; I. Sen Gupta und Mitarb.) 446
Bestimmung von N-Nitroso-N-methylharnstoff (F. Jančík, B. Kakáč, V. Vaníček und M. Vrublovská) 447
Bestimmung des Hydroxylgruppengehalts von Polyoxypropylenglykolen (E. H. Vogelenzang und D. J. Stöver) 447

Seite

Argentometrische Bestimmung von N-Methyl-cyclohexenyl-methylbarbitursäure (Evipan) und Phenyläthylbarbitursäure (Luminal) (G. Vastagh und E. Szabolcs) 448
Abtrennung von Phenylcinchonylsäure aus einem Gemisch mit Acetylsalicylsäure, Natriumhydrogencarbonat, Coffein, Hexamethylentetramin und Milchzucker und ihre Bestimmung (W. Kamp und J. W. Kampman) 448
Fluorimetrische Bestimmung von 7-Geranoxycumarin in Citronenöl (S. H. Vannier und W. L. Stanley) 449
Papierchromatographische Identifizierung von Anthrachinon-Drogen (H. Auterhoff und N. Maiss) 449
Papierchromatographie N-substituierter Phenothiazine (R. L. Tabau und J. P. Vigne) 450
Bestimmung von N-Alkylaminoderivaten des Phenothiazins (G. Dušinský und O. Lišková) 450
Bestimmung von 3-Chlor-N-(propyl-3′-piperazinyl-4″)-methyl-phenothiazin (L. Šafařík und V. Špinková) 451
Amperometrische Bestimmung von Dimethylamino-acetylphenthiazin (J. Blažek und Z. Stejskal) 451
Chemische Bestimmung von Herzglykosiden und von organischen Nitraten in pharmazeutischen Präparaten (A. Kurkela; H. Baljet; J. Pritzker und F. Jungkunz; A. Thorvik; H. O. Meek; J. H. Cannon und R. F. Heuermann) 451
Colorimetrische Bestimmung von Digitalisglykosiden (D. H. E. Tattje) . . . 452
Bestimmung von Vitamin D in pharmazeutischen Präparaten (J. B. Wilkie, S. W. Jones und O. L. Kline; J. B. de Witt und M. X. Sullivan) 452
Polarographische Bestimmung von Rutin in pharmazeutischen Präparaten (J. Davídek und O. Manoušek) 453
Titration von Novalgin und Melubrin in Gegenwart von Antipyrin und Pyramidon (E. Schulek und L. Maros) 453
Bestimmung von Nicotinaldehyd-thiosemicarbazonhydrochlorid (B. Buděšínský und J. Vachek) 453
Bestimmung von Nemural Hoechst (L. Šafařík) 454
Alkaloide (F. Kaczmarek und E. Steinegger; E. Steinegger und F. Ochsner; L. Kum-Tatt und C. G. Farmilo; G. Nadeau und G. Sobolewski; S. J. Smolenski, F. A. Crane und R. F. Voigt; R. Voigt; A. Stoll und A. Rüegger; R. Voigt und F. Weiss; R. van Severen; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Mumier, M. Macheboeuf und N. Cherrier; E. Gloesener) 454
Komplexe Chlorwasserstoffverbindung des Aluminiumchloridisopropylats als neues Reagens für maßanalytische Bestimmungen in wasserfreien Medien (I. Simonyi und G. Tokár; G. Tokár und I. Simonyi) 458
Bestimmung von Cycloserin (D-4-Amino-3-isoxazolidinon (L. Šafařík und V. Špinková) 458
Spurenkomponenten des Actinomycin C-Komplexes (K. Zepf) 458

4. Analyse von biologischem Material

Bestimmung von Putrescin, Cadaverin, Spermin und Spermidin (J. Lähdevirta, A. Raina und T. Heikel) 73
Chromatographische Auftrennung von Glyceriden, Steroiden und Cholesterin (M. Cormier und P. Jouan) 74
Steroide (O. Siblíková und I. M. Hais; R. Neher; R. G. Loy, W. H. McShan und L. E. Casida; W. H. Pearlman; L. M. Reineke; F. J. Loomeijer und G. M. Luinge; R. Neher und A. Wettstein; W. J. Nowaczynski und E. Koiw; W. J. Nowaczynski, P. R. Steyermark, E. Koiw, J. Genest und R. N. Jones; R. Neher und A. Wettstein; W. R. Eberlein und A. M. Bongiovanni; D. Ott, H. Pelzer und W. Staib; K. Hinsberg, H. Pelzer und A. Seuken; O. Crépy, M. F. Jayle und F. Meslin; A. B. Roy; M. F. Jayle und O. Crépy; O. Crépy, M. F. Jayle und F. Meslin; H. Struck; V. Gerosa und M. Melandri; S. H. Weinmann, O. Crépy, E. E. Baulieu, J. Guy und M. F. Jayle; R. Schoenheimer; W. M. Allen, S. J. Haywards und A. Pinto). Mit 1 Textabbildung 74

Seite

Aminosäuren (J. K. Whitehead; M. M. Tuckerman; S. Ekelund; S. P. L. Sørensen) 227
Bestimmungsmethode von Pepsin im Magensaft mit radioaktivem Jod markiertem Albumin (A. P. Klotz und M. R. Duvall) 228
Charakterisierung von Proteinen, Lipoproteinen und Glykoproteinen (J. Uriel) 228
Serumprotein (T. Aronsson und A. Grönwall; Z. Pučar und M. Petek; Z. Pučar; Z. Pučar, M. Keler und M. Petek; Z. Pučar und M. Petek; B. Swahn; H. G. Kunkel und A. Tiselius; E. Köiw und A. Grönwall; E. Gačev; Kingsley-Kichling; P. Fleury und R. Eberhard; J. R. Debro, H. Tarver und A. Korner) 229
Neues Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Eiweiß im Urin (K. Closs) 231
Nephelometrische Bestimmung von δ-Lipoproteiden in menschlichem Serum (H. N. Antoniades, J. L. Tullis, L. H. Sargeant, R. B. Pennell und J. L. Oncley; J. L. Oncley, K. W. Walton und D. G. Cornwell; C. R. Ricketts) 232
Bestimmung des Fibrinogens im Blut (E. Gačev und D. Mutavčijev; G. R. Kingsley; H. Kichling) 232
Bestimmungsmethode von Glucuronsäure, Glucose und Pentosen in sauren Polysacchariden und im Urin (J. M. Bowness) 233
Identifizierung und Bestimmung von Phenolderivaten im Harn (S. L. Tompsett; J. H. Ottaway) 233
Fluorimetrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin in Plasma (R. Robinson und F. D. Stott; U. S. v. Euler und I. Floding) 234
Bestimmung des Gesamtcholesterins im Serum (K. Böhler; A. Saifer und O. Kammerer) 234
Cholesterinbestimmung im Serum (J. F. Torres) 235
Bestimmung von Oestradiol, Oestron und Oestriol im Harn (Je. A. Kakuškina und V. G. Orlova; H. Cohen und R. Bates) 235
Chemische Bestimmung von Digitoxin in Geweben und Ausscheidungen (K. Repke) 236
Bestimmung der Ascorbinsäure im Gewebe (E. Gori; J. H. Roe und C. A. Kuether) 236
Bestimmung des Hämoglobins (V. B. Blank) 237
Spektrophotometrische Bestimmung der Hämoglobinsauerstoffsättigung im hämolysierten Gesamtblut (H. E. Refsum; H. E. Refsum; H. E. Refsum und S. L. Sveinsson; P. Klungsøyr, K. F. Stoa und S. Sørensen) 237
Amperometrische Titration von Sulfhydrylgruppen in Humanhämoglobin mit Silbernitrat (F. A. Hommes und T. H. J. Huisman; T. H. J. Huisman und J. Schreuder) 237
Papierchromatographische Bestimmung freier Porphyrine (T. K. With) . . . 238
Bestimmung von Nucleinsäuren im Gesamtgewebe (W. J. Kleinschmidt und J. A. Manthey; G. Schmidt und S. J. Thannhauser) 238
Mikrobestimmung von Di- und Triphosphorpyridinnucleotiden sowie ihrer reduzierten Formen (K. B. Jacobson und L. Astrachan; K. J. Carpenter und E. Kodicek; O. H. Lowry, N. R. Roberts, J. I. Kapphahn und C. Lewis) 240
Aminosäuren (L. Rexová-Benková und O. Markovič; O. Mikeš; B. Keil; T. H. J. Huisman) 459
Kombinierte ionophoretisch-papierchromatographische Auftrennung kompliziert zusammengesetzter Gemische von Stoffwechselprodukten (V. C. Runeckles und G. Krotkov) 459
Photometrische Mikrobestimmung von Glucose in Blut mit Hilfe von Glucoseoxydase (A. Saifer und S. Gerstenfeld; N. Nelson) 460
Bestimmung des wahren Blutglucosegehaltes von Serum (G. Athanail und Ph. G. Cabaud) 461
Inulinbestimmung neben größeren Mengen Glucose (J. H. Roe, J. H. Epstein und N. P. Goldstein; T. D. Ullmann und L. Ullmann) 461
Enzymatische Bestimmung von Myo-Inosit (Muskel-Inosit) (A. Weissbach) . 461

Seite

Darstellung einzelner Hämoglobinfaktoren (A. R. Robinson, M. Robson, A. P. Harrison und W. W. Zuelzer) 462
Elektrophoretische Trennung der Humahämoglobine (J. A. Owen und C. Got; O. Smithies) 462
Haptoglobinbestimmung im Serum (M. Nyman; M. F. Jayle; O. Smithies) . . 462
Spektralphotometrische Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin im menschlichen Blut (J. Brückner und F. B. Desmond) 463
Bestimmung von Coenzym A in Geweben (S. Dubost, J. J. Brignon und R. Wolff; G. D. Novelli, N. O. Kaplan und F. Lipmann; H. R. Skeggs und L. D. Wright; G. Schmidt und S. J. Thannhauser) 463
Bestimmung der Catecholaseaktivität der Tyrosinase (M. A. El-Bayoumi und E. Frieden) 464
Bestimmung von N,N-Dimethyl-p-phenylendiaminoxydase im Blut (L. Goldschmidt) 464
Namen- und Sachverzeichnis 465

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

Estimation of Cysteine and Cystine at Mercury Pool Electrode

By
R. C. Kapoor

With 2 Figures in the Text

(Eingegangen am 13. Mai 1958)

A number of micro-electrodes have been used for polarographic and voltammetric studies[5].

The dropping mercury electrode (D.M.E.) has a high degree of reproducibility, although its sensitivity is limited due to small surface of the mercury drop. Solid platinum and mercury electrodes, in highly stirred solutions, have also been used[2,3].

Author has used a mercury pool electrode as indicator electrode for estimation of cysteine and cystine. Amperometric titrations have been carried out at considerably lower concentrations than was possible with D. M. E. However, the accuracy and reproducibility have not always been of high order.

It has been shown that the mercury pool electrode can be used profitably for the estimation of low concentrations (10^{-5} M and lower) of sulphhydryl compounds. Further experiments with a number of other compounds are in progress and will be communicated later.

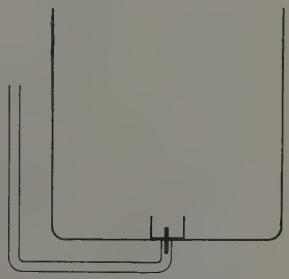


Fig. 1. Mercury pool electrode cell

Experimental

Materials. 'AnalaR' and 'Chemically Pure' reagents were used in all the experiments. Double distilled conductivity water was employed in making the solutions. Triple distilled pure mercury was used in the electrode.

Apparatus. Sargent-Heyrovský model XII automatic recording polarograph was used. The rate of change of applied potential $\Delta v/\Delta t$ was 2.94 mv/sec. The potential was varied from positive to negative side.

Manual measurements and amperometric titrations were done using the circuit described by Lingane and Kolthoff[4].

Cell and Electrode. The cell consisted of a 250 ml glass beaker with a small trough sealed at the bottom as shown in Fig. 1. The trough had a diameter of 15 mm and was 10 mm high. Mercury was added in a measured quantity into the trough to

make it half full. The electric contact was maintained with outside circuit by sealing a platinum wire from the trough into an outside sealed glass tube, which was filled with mercury to maintain electric contact.

The cell was closed with rubber stopper having appropriate holes for introducing salt-bridge, burette and nitrogen gas. All experiments were carried out in air-free medium under an atmosphere of pure nitrogen.

A Hume-Harris saturated calomel electrode (S. C. E.)[1] was used as reference electrode in all experiments.

Results and Discussion

Current-voltage (c-v) Curves for Cysteine (RSH). The c-v curves were recorded both automatically and manually in acetate (p_H 5) and borax (p_H 9.2) buffers.

In acetate buffer the region of limiting current was poorly defined at concentrations markedly greater than 10^{-5} M RSH. Small dissolution patterns could be observed at more negative potential (about —0.3 v.).

Table 1. *Anodic Current of RSH at 0.0 Volt.* Supporting electrolyte: Acetate buffer; total acetate 0.1 M; p_H 4.9

Total RSH $M \times 10^3$	Corrected current (i) in μA	i/conc. in millimoles
0.005	— 0.95	190
0.01	— 1.98	198
0.02	— 3.96	198
0.0466	— 8.9	191
0.113	— 20.9	185
0.179	— 32.4	181
0.264	— 43.7	165

A manual determination of anodic current at 0.0 volt with increasing concentration of RSH showed that the proportionality was well maintained up to $4.66 \cdot 10^{-5}$M RSH.

In borax buffer the anodic wave of RSH was well defined in the potential region —0.1 to —0.4 V. RSH concentration was varied from 10^{-5} to $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Titration of RSH with Phenyl Mercuric Chloride. Titrations were carried out manually in acetate buffer (p_H 4.9) using 10^{-3} M phenyl mercuric chloride. RSH concentration was varied from $5 \cdot 10^{-6}$ M to 10^{-5} M. The end point could be drawn in two ways.

Firstly it was taken as the intersection of reaction line (of RSH) with excess reagent line. This method gave 15 to 20% low values.

Secondly it was drawn as the intersection of reaction line with the line corresponding to the residual current. The values, thus obtained, were 8—12% lower than the theoretical concentrations.

Titration of RSH with $HgCl_2$. RSH was titrated with $HgCl_2$ in acetate buffer (p_H 5) in the presence of 0.1 and 2.0 M KCl respectively. The end point was taken as the intersection of the excess reagent line with the line corresponding to the residual current.

At low concentration of KCl (0.1 M) the error ranges between $\pm 2\%$ and $\pm 5\%$, while with 2.0 M KCl it went up to $+13\%$.

Table 2. *RSH Titration with $HgCl_2$ in Acetate Buffer.*
Total acetate 0.1 M; p_H 5.0; potential: — 0.1 volt vs. S. C. E.

Conc. of KCl (M)	Conc. of RSH taken ($M \times 10^6$)	Conc. of RSH found ($M \times 10^6$)	Error in %
0.1	5.0	4.84	— 3
0.1	5.0	5.1	+ 2
0.1	5.0	4.84	— 3
0.1	10.0	9.5	— 5
2.0	5.0	5.4	+ 8
2.0	5.0	5.65	+ 13

Entire polarograms of 10^{-5} M RSH with differing amounts of $HgCl_2$ at p_H 5, taken with self-recording polarograph are shown in Fig. 2. Two dissolution patterns in the region of 0.0 and —0.35 volts could be observed.

However manual polarograms did not show any dissolution patterns.

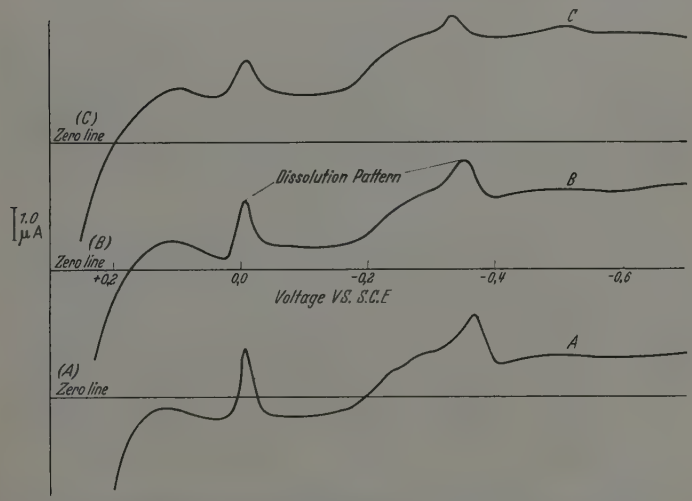


Fig. 2. Current voltage curves at mercury pool electrode, in acetate buffer; total acetate 0.1 M; p_H 4.9.
A $1 \cdot 10^{-5}$ M RSH + $2 \cdot 10^{-6}$ M $HgCl_2$, *B* $1 \cdot 10^{-5}$ M RSH + $5 \cdot 10^{-6}$ M $HgCl_2$,
C $1 \cdot 10^{-5}$ M RSH + $7 \cdot 10^{-6}$ M $HgCl_2$

Titrations were also carried out in borax buffer (p_H 9.2) in presence of 0.1 M KCl. The excess reagent line was straight only over a short range after the end point. The results were 3% higher than theoretical values.

Titration of RSSR with $HgCl_2$. Cystine (RSSR) was titrated with $HgCl_2$ in presence of sodium sulphite. It has been shown[6] that under proper conditions, RSSR can react quantitatively with sodium sulphite.

$$RSSR + SO_3^{2-} = RS^- + RSSO_3^-.$$

A number of polarograms containing RSSR ($5 \cdot 10^{-6}$ M) and excess of Na_2SO_3 (0.02 M) with differing concentrations of $HgCl_2$, in borax buffer were taken automatically. The anodic wave of RSH had no well defined limiting current region. However, a small cathodic limiting current region of $HgCl_2$ was observed near —0.2 volt.

Consequently RSSR ($5 \cdot 10^{-6}$ to 10^{-5} M) in presence of Na_2SO_3 (0.01 to 0.02 M) was titrated with $HgCl_2$ in borax buffer at —0.2 volt. KCl concentration was varied (0.02, 0.1 and 2.0 M).

With 0.02 and 0.1 M KCl, the end point was 8 to 9% higher than the theoretical value corresponding to ratio Hg : RSH = 1 : 2.

Different results were obtained with 2.0 M KCl. The Hg-RSH seemed to react at the electrode in the ratio of 1 : 1. The end point found, accordingly, was about 15% lower than the theoretical value.

Thus, the electrode behaved differently from D. M. E. at high KCl concentration in presence of sodium sulphite.

Summary

Mercury pool electrode has been used as an indicator electrode in amperometric titrations of cysteine (RSH) and cystine (RSSR) at low concentrations. Phenyl mercuric chloride and mercuric chloride have been used as titrating agents. Polarograms at different stages of titrations have been taken, both automatically and manually.

References

[1] Hume, D. N., and W. E. Harris: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 465 (1943). — [2] Kolthoff, I. M., and J. Jordan: J. Amer. chem. Soc. **76**, 3843 (1954). — [3] Kolthoff, I. M., J. Jordan and S. Prager: J. Amer. chem. Soc. **76**, 5211 (1954). — [4] Kolhoff, I. M., and J. J. Lingane: J. Amer. chem. Soc. **61**, 825 (1939). — [5] Kolthoff, I. M., and J. J. Lingane: Polarography, Intersci. Publ. Inc., New York, pp. 402—419. — [6] Stricks, W., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **73**, 4569 (1951).

Dr. R. C. Kapoor, University of Allahabad, Department of Chemistry, Allahabad (India)

Aus dem Laboratorium für anorg. u. analyt. Chemie der Fakultät für Chemie an der Universität C. I. Parhon, Bukarest (Rumänien)

Beitrag zum Studium der analytischen funktionellen Gruppen für Uran (VI)

Von

Gh. Baiulescu und C. I. Ciurea

Mit 6 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1958)

Analytische Forschungen, die in der letzten Zeit zur Beurteilung der Darstellungsmöglichkeit äußerst empfindlicher, spezifischer und selektiver Reagentien durchgeführt worden sind, dienen zur Ermittlung einiger Atomgruppen, die in ein organisches Molekül eingeführt, dieses in ein Reagens für ein Ion oder mehrere Ionen mit verwandten Eigenschaften umwandeln. Diese Gruppen werden „analytische funktionelle Gruppen" genannt.

Beim Studium der organischen Reagentien, die in der analytischen Chemie zur Anwendung kommen, spielen die Substituenten eine wichtige Rolle. Je nach ihrer Beschaffenheit, können diese Substituenten sowohl positiv als auch negativ auf die analytische Reaktion einwirken. Um die Empfindlichkeit und Spezifität der analytischen Reaktionen zu steigern, trachtet man im allgemeinen, in das organische Molekül — das vermutlich eine analytisch funktionelle Gruppe enthält — bestimmte Atomgruppen mit möglichst großem Dipolmoment einzuführen, wie z. B.: Dimethylamin-$N(CH_3)_2$-, Diphenylamin-$N(C_6H_5)_2$-Gruppen usw. Diese Gruppen, die eine Steigerung der Empfindlichkeit der analytischen Reaktionen bewirken, werden „analytische aktive Gruppen" genannt.

Während im Falle anderer Elemente ein systematisch durchgeführtes Studium der organischen Reagentien zur Ermittlung analytisch funktioneller Gruppen geführt hat, liegen für Uran nur sehr wenige einschlägige Studien vor, obwohl viele organische Reagentien bekannt sind, die zur Erkennung und Bestimmung des Urans angewandt werden.

Müller[5] hat im Jahre 1920 eine große Anzahl aromatischer und aliphatischer Hydroxysäuren, die mit Uranylionen Farbreaktionen geben, vergleichend untersucht. Seine Auffassung des Uranylradikals als Chromophor entspricht nicht mehr dem heutigen, von Kuznecov[2] vertretenen Standpunkt. Dieser kommt bei seinem Studium über Farbreaktionen, die verschiedene Metallionen mit anorganischen oder organischen Reagentien geben, zu dem Schluß, daß die Färbung der Reaktionspro-

dukte der Bildung von Verbindungen $Me—X$ zuzuschreiben ist, in welchen X ein O-, S-, N-Atom oder ein Halogenatom sein kann.

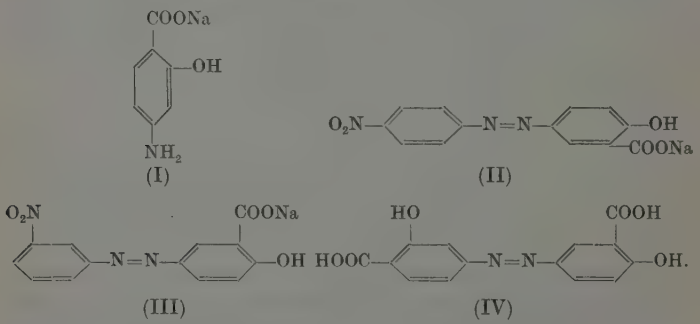
Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Kenntnis einer analytisch funktionellen Gruppe für das Uran(VI)-Ion bilden.

Eine Übersicht über die wichtigsten, zur colorimetrischen Uran(VI)-bestimmung dienenden organischen Reagentien, zeigt, daß die Reagentien meist Polyphenole sind, die zwei Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten (z. B.: Brenzcatechin, Pyrogallol) oder der Gruppe der Phenolsäuren angehören (z. B.: Salicylsäure, Salicylsulfosäure usw.).

Kuznecov[3] untersuchte eine Reihe von Farbreaktionen, die das Uranylion UO_2^{2+} mit verschiedenen Derivaten von Salicylsäure, Brenzcatechin usw. liefert. Dabei stellte er fest, daß die Uranylionen mit 5-Nitrosalicylsäure eine gelbe, mit 5-Aminosalicylsäure eine orangegelbbraune, mit 5-(4-Nitro-2-sulfophenylazo)-salicylsäure eine gelbe, mit 5-(4-Sulfophenylazo)-salicylsäure eine orangegelbe, mit 4-Nitrobrenzcatechin eine rotorangegelbe und mit Brenzcatechin eine braune Färbung ergeben.

Natriumsalicylat ist von Müller[4] als Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Uran vorgeschlagen worden. Zu dem gleichen Zweck kann auch Salicylsulfosäure dienen[6]. In einer früheren Arbeit[1] haben wir eine colorimetrische Bestimmungsmethode der p-Aminosalicylsäure (Natriumsalz) auf Grund der Reaktion mit Uranylionen beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden die Farbreaktionen des Natriumsalzes der p-Aminosalicylsäure(I), des Natriumsalzes der p-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb R) (II), des Natriumsalzes der m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb G. G.) (III) und der Azodisalicylsäure (IV) mit Uranylionen behandelt.



Die Azodisalicylsäure wird durch Diazotierung der p-Aminosalicylsäure und Kupplung mit Salicylsäure synthetisiert*.

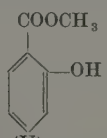
* Wir danken Herrn Assistenten Constantin Albu für die Ausführung der Synthese.

Uranylionen geben mit I und II eine orangegelbe, mit III eine gelbe und mit IV eine braune Färbung.

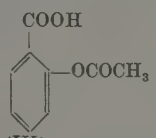
Von diesen Farbreaktionen eignen sich die ersten drei zur colorimetrischen Bestimmung des Urans.

Aus den graphischen Darstellungen in den Abb. 1—6 (S. 9/10) ist ersichtlich, daß Alizaringelb R und Alizaringelb G. G. mit Uranylionen viel empfindlichere Reaktionen auslösen als das aminosalicylsaure Natrium. (So läßt das aminosalicylsaure Natrium die Bestimmung von Uran zwischen 345—4140 μg U^{VI}/10 ml zu, wogegen die beiden anderen Komponenten eine Bestimmung von 69—690 bzw. 828 μg U^{VI}/10 ml ermöglichen. Die verschiedene Färbung der erhaltenen komplexen Verbindungen ist der Stellung der Nitrogruppe am aromatischen Kern zuzuschreiben.

Der Umstand, daß das Methylsalicylat (V) mit Uranylionen reagiert, wogegen die Acetylsalicylsäure (VI) nicht reagiert,



(V)



(VI)

führt uns zur Annahme, daß die Bindung des Uranions an der Hydroxylgruppe vor sich geht.

Zieht man die Daten in Betracht, die uns aus der Literatur zur Verfügung stehen, und ergänzt sie durch die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, so kann man unserer Meinung nach die folgende Atomgruppierung als analytisch funktionelle Gruppe für die Farbenreagentien des Urans ansehen:

Diese Gruppe befindet sich vorzugsweise an den aromatischen Ringen, kann aber mitunter auch an aliphatischen Ketten vorgefunden werden (z. B. Ascorbinsäure, Dihydroxyweinsäure).

Tauscht man die OH-Gruppe gegen die SH-Gruppe (Thiosalicylsäure), aus, so ergeben sich dunklere Färbungen, die auf die große Formveränderlichkeit des Schwefelatoms zurückzuführen sind.

Versuchsteil

Arbeitsweise. Gearbeitet wurde mit einer Lösung von $UO_2(NO_3)_2$, deren Titer mit Hilfe von Oxin festgestellt wurde, wobei der Urangehalt der Ausgangslösung 1,38 mg/ml betrug.

Mit dieser Lösung wurden Bestimmungen mit dem Natriumsalz der p-Aminosalicylsäure durchgeführt, und mit Rücksicht darauf, daß Alizaringelb R und

Alizaringelb G.G. mit Uranyl bei weitem empfindlichere Farbreaktionen ergaben, wurde in diesem Falle mit einer 90%igen Lösung von Uranylnitrat in Äthylalkohol mit einem Gehalt von 138 μg U/ml gearbeitet.

Die Photometrierung wurde am Pulfrichschen Photometer vertikal durchgeführt.

Der Uranylkomplex mit p-aminosalicylsaurem Natrium ergibt zwischen 4960 und 4360 Å eine starke Absorption. Die Bestimmung erfolgte bei p_H 5,5—6.

Der Uranylkomplex mit Alizaringelb R und mit Alizaringelb G.G. gibt Absorptionsmaxima ungefähr derselben Wellenlänge, die Bestimmungen sind jedoch infolge viel zu großer Extinktionen unter den bei uns herrschenden Bedingungen bei den Wellenlängen 5330 Å bzw. 4960 Å und mit einem p_H-Abstand von 5,2—7,5 durchgeführt worden.

Das p-aminosalicylsaure Natrium wird als 1%ige wäßrige Lösung angewandt. Davon werden 2 ml sowohl der Probe als auch der Vergleichsprobe zugesetzt. Die übrigen Reagentien werden als 0,1%ige Lösungen in Wasser angewandt (die Lösungen werden filtriert), indem man je 3 ml Lösung sowohl zur Probe als auch zur Vergleichsprobe zusetzt. In sämtlichen Fällen wird mit Äthylalkohol auf 10 ml aufgefüllt und an einer 1 cm-Küvette abgelesen.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in den Tabellen 1—6 und in den Abb. 1—6 angeführt.

Tabelle 1. *UO_2^{2+}-p-aminosalicylsaures Natrium* (Extinktionen)

UO_2^{2+}-Lösung ml	μg U/10 ml	Extinktion		
		M 43; 4360 Å	M 47; 4690 Å	M 50; 4960 Å
0,25	345	0,082	0,058	0,035
0,5	690	0,165	0,117	0,07
0,75	1035	0,245	0,175	0,105
1	1380	0,33	0,235	0,14
2	2760	0,66	0,47	0,28
3	4140	0,99	0,705	0,42

Tabelle 2. *UO_2^{2+}-p-aminosalicylsaures Natrium* (Farbenkurve)

μg U/10 ml	4360 Å	4690 Å	4960 Å	5330 Å	5740 Å	6190 Å
4140	0,99	0,705	0,42	0,15	0,03	0,00

Tabelle 3. *UO_2^{2+}-Alizaringelb R* (Extinktionen)

UO_2^{2+}-Lösung ml	μg U/10 ml	Extinktion M 53: 5330 Å	UO_2^{2+}-Lösung ml	μg U/10 ml	Extinktion M 53: 5330 Å
0,5	69	0,06	4	552	0,44
1	138	0,11	5	690	0,54
2	276	0,22	6	828	0,62
3	414	0,33			

Tabelle 4. *UO_2^{2+}-Alizaringelb R* (Farbenkurve)

µg U/10 ml	4360 Å	4690 Å	4960 Å	5330 Å	5740 Å
69	unleserlich	unleserlich	0,245	0,06	0,00

Tabelle 5. *UO_2^{2+}-Alizaringelb G.G.* (Extinktionen)

UO_2^{2+}-Lösung ml	µg U/10 ml	Extinktion M 50: 4960 Å	UO_2^{2+}-Lösung ml	µg U/10 ml	Extinktion M 50: 4960 Å
0,5	69	0,055	4	552	0,43
1	138	0,105	5	690	0,525
2	276	0,21	6	828	0,625
3	414	0,315	7	966	0,69

Tabelle 6. *UO_2^{2+}-Alizaringelb G.G.* (Farbenkurve)

µg U/10 ml	4360 Å	4690 Å	4960 Å	5330 Å	5740 Å
414	unleserlich	0,73	0,315	0,06	0,00

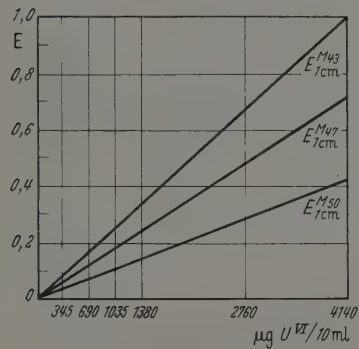


Abb. 1. Extinktionskurve des Komplexes UO_2^{2+}-p-aminosalicylsaures Natrium

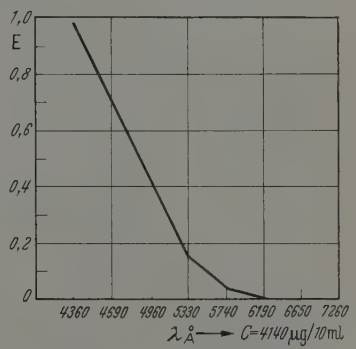


Abb. 2. Farbenkurve des Komplexes UO_2^{2+}-p-aminosalicylsaures Natrium

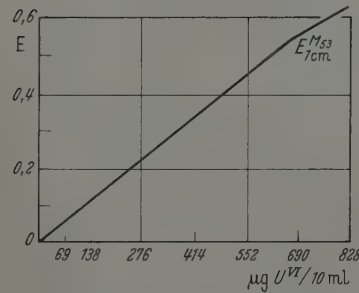


Abb. 3. Extinktionskurve des Komplexes UO_2^{2+}-Alizaringelb R

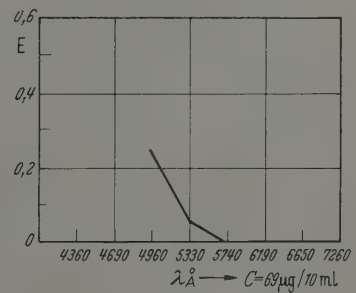


Abb. 4. Farbenkurve des Komplexes UO_2^{2+}-Alizaringelb R

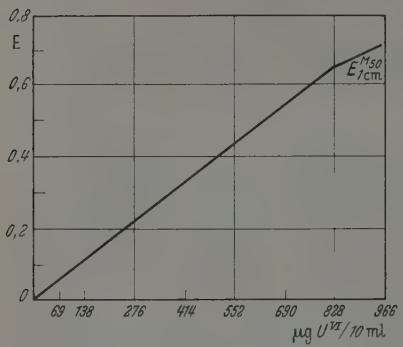


Abb. 5. Extinktionskurve des Komplexes UO_2^{2+}-Alizaringelb G.G.

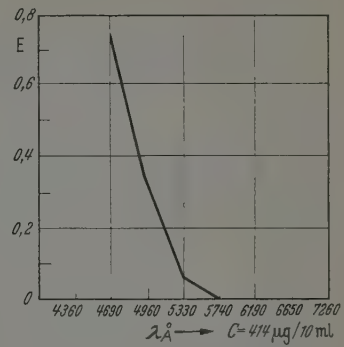
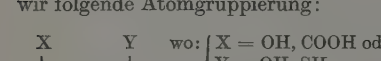


Abb. 6. Farbenkurve des Komplexes UO_2^{2+}-Alizaringelb G.G.

Schlußfolgerung

Auf Grund der Untersuchung einer Anzahl organischer Reagentien, die für die colorimetrische Bestimmung von Uran verwendet werden, und des durchgeführten Studiums über die Reaktion der Uranylionen mit p-aminosalicylsaurem Natrium, mit dem Natriumsalz der p-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb R), dem Natriumsalz der m-Nitrobenzolazosalicylsäure (Alizaringelb G. G.) und mit Azodisalicylsäure glauben wir folgende Atomgruppierung:



als analytisch funktionelle Gruppe für die Farbenreagentien des Uran(VI) ansehen zu können.

Literatur

[1] Baiulescu, Gh.: O nouă metodă de dozare colorimetrică a sării de sodiu a acidului p-aminosalicilic (P.A.S.Na), Arbeit im Druck, Akad. R.P.R. — [2] Kuznecov, V. I.: Die chromophore Wirkung der Elemente, Ann. Rumän. Sowjet. Akad. **1**, 40 (1953); Usp. Chimii 2 (1952). — [3] Kuznecov, V. I.: Dokl. Akad. Nauk SSR **50**, 233 (1945); vgl. Chem. Abstr. **43**, 4174f. — [4] Müller, A.: Chemiker-Ztg. **43**, 739 (1919). — [5] Müller, A.: Z. anorg. allg. Chem. **109**, 235 (1920). — [6] Roth, J., A. A. Smales u. E. F. Orlemann: Report CD-2228, Feb. 26, 1945, p. 39, nach J. Rodden: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, New York 1950.

Gh. Baiulescu, Laboratorium für anorg. und analyt. Chemie der Fakultät für Chemie an der Universität C. I. Parhon, Bukarest (Rumänien)

Cacotheline as a Specific Reagent for the Detection of Iron(II)*

By

G. Gopala Rao, V. Narayana Rao and G. Somidevamma

(Eingegangen am 11. August 1958)

During the study of the effect of p_H on the reduction of cacotheline with iron(II) in the presence of oxalate, Gopala Rao, Narayana Rao, Somidevamma and Lalita[4] observed the formation of a deep blue colour in the p_H range 5.2 to 5.89 in place of the pink colour observed

Table 1

5.0 ml buffer solution + 0.2 ml of 0.2% cacotheline solution + 2.0 ml 0.1 M sodium oxalate + 0.5 ml 0.01 M ferrous sulphate solution.

p_H	In the presence of air		In the absence of air	
	Colour observed	Stability	Colour observed	Stability
4.92	immediate bluish pink	—	immediate bluish pink	stable for 4 hours
5.20	immediate bluish pink	—	immediate bluish pink	stable for 4 hours
5,57	immediate light blue	fades in 30 min	immediate light blue	stable for 4 hours
5.89	immediate light blue	fades in 30 min	immendiate light blue	stable for 4 hours
6.40	immediate blue	fades in 50 min	immediate blue	stable for over 24 hours
7.00	immediate blue	fades in 70 min	immediate blue	stable for over 24 hours
7.40	immediate blue	fades in 70 min	immediate blue	stable for over 24 hours
7.80	immediate blue	fades in 70 min	immediate blue	stable for over 24 hours
8.00	immediate blue	fades in 40 min	immediate greenish blue	turns green after 10 hours
8.40	immediate bluish green	fades in 40 min	immediate greenish blue	turns green after 10 hours
9.20	greenish yellow	fades in 40 min	no colour	turns green after 10 hours

in the p_H range 0.91—4.89. The blue colour has been found to be more stable in the absence of air, showing that it is susceptable to aerial oxidation. It has also been noticed by the authors that the blue solution is very clear without the least turbidity. In view of this interesting

* See also Z. analyt. Chem. **152**, 346 (1956).

observation, further experiments have now been carried out in the higher p_H range to ascertain if the blue colour can provide a specific test for iron(II). The results are recorded in Table 1 (p. 11).

There is no precipitate formation below p_H 9.2 but a slight turbidity appears above p_H 9.2.

The results in Table 1 show that the p_H range 7 to 7.8 is the best range for the formation of the deep blue colour. Hence, p_H 7.4 is selected by the authors for further investigations. In these experiments 5.0 ml of McIlvaine-buffer (p_H 7.4) is mixed with 0.2 ml of 0.2% cacotheline solution in a Thunberg tube; one ml of a solution of the reducing agent is kept in the hollow of the stopper of the Thunberg tube. After the air is removed from the tube by evacuation, the reactants are mixed by tilting the tube suitably. This ensures that any blue compound that is formed is not exposed to the oxidizing action of the oxygen of the air.

The authors have carried out experiments to determine approximately the number of moles of ferrous sulphate required for each mole of cacotheline to develop the deep blue colour. The experiments have been made with McIlvaine-phosphate-citric acid buffer of p_H 7.4.

The results in Table 2 indicate that a minimum of about 2.5 moles of ferrous sulphate are required for every mole of cacotheline for the blue colour formation. We have found that 2 moles of ferrous sulphate are required for each mole of cacotheline for reduction to the pink stage

Table 2

S. No.	Molar ratio of cacotheline : ferrous iron	Observation
1.	1.0 : 1.00 mixture	greenish yellow colour
2.	1.0 : 2.00 mixture	green colour
3.	1.0 : 2.25 mixture	greenish blue colour
4.	1.0 : 2.50 mixture	blue colour
5.	1.0 : 3.00 mixture	blue colour
6.	1.0 : 4.00 mixture	blue colour

in an acid medium. The extra $^1/_2$ a molecule of ferrous sulphate taken for the formation of the intense blue colour in the alkaline p_H range very likely indicates that a complex is formed between two molecules of reduced cacotheline and one of iron(II). Further work on this aspect is in progress.

Detection of Iron(II) through the "Cacotheline Blue" Reaction

It has been found that while using the McIlvaine (citric acid-phosphate) buffer in the p_H range 7 to 8, the addition of sodium oxalate is not necessary as a complexing agent. This is due to the presence of citrate in the buffer which itself serves as a complexing agent for Fe^{III}.

The experiments have been carried out to determine the limits of identification of ferrous iron by the blue colour which develops with cacotheline at p_H 7.4 (see Table 3 and 4).

Detection of Ferrous Iron by a Test Tube Reaction

To 5 ml of McIlvaine buffer (p_H 7.4), taken in a test tube, 0.1 ml of cacotheline and 0.25 ml of ferrous solution are added and the colors developed are noted. Experiments have been carried out both in the presence and absence of air.

Table 3. *Cacotheline-Iron(II) Reaction at p_H 7.4*
Experiments in the presence of air

Concentration of cacotheline %	Amount of ferrous iron μg	Observation
0.1	100	light blue colour; fades after 5 min
	80	light blue colour, turns green after 1 min
	65	very light blue, turns green after 1 min
	45	very light blue, turns yellow after 1 min
	35	yellow colour
	18	yellow colour
0.05	100	light blue colour, fades after 2 min
	80	light blue colour, fades after 2 min
	65	light blue colour, fades after 2 min
	42	very light blue, fades after 1 min
	35	faint yellow colour
	18	faint yellow colour
0.03	80	very light blue, fades after 2 min
	65	very very light blue, fades immediately
	45	no colour
	35	no colour
	18	no colour

From the results in Table 3, it will be noticed that the limit of identification of Fe^{II} through the "Cacotheline Blue" reaction is 65 μg in 5.35 ml solution, which is considerably less than that through the „cacotheline pink" reaction (14 μg). It will also be noted from the results that the stability of the blue colour is very poor. Even under the best conditions, the blue colour is not stable for more than five minutes.

Hence, experiments have been made on the "cacotheline blue" reaction in Thunberg tubes, under vacuum, to eliminate the interference of air. The results recorded in Table 4 (p. 14) show that the stability of the blue colour is very considerably increased by the elimination of air. In some of the experiments, the blue colours have been found to be stable for more than three hours. Moreover, it has also been observed that in experiments in the absence of air, the limit of identification is also very much improved. It has been found to be 11 μg in 5.35 ml solution.

Table 4. *Cacotheline-Iron(II) Reaction at p_H 7.4*
Experiments in the absence of air

Cacotheline concentration %	Amont of ferrous iron μg	Observations	Stability of the blue colour hours
0.1	28.0	blue colour	2
	14.0	light blue	2
	11.0	light bluish green	2
	8.4	very light blue green	1
	5.6	brownish yellow	
	2.8	yellow	
0.05	28.0	blue colour	3
	14.0	light blue	3
	11.0	light blue	3
	8.0	very light blue	2
	5.6	pale yellow	
	2.8	pale yellow	
0.04	28.0	light blue	3
	14.0	light blue	3
	11.0	very light blue	3
	8.4	very light blue	3
	5.6	pale yellow	
	2.8	pale yellow	
0.025	14.0	very light blue	2
	11.0	very very light blue	2
	8.4	no colour	
	5.6	no colour	

Specificity

The effect of various reducing agents on the cacotheline reagent has been studied and the results are tabulated in Table 5.

None of the reducing agents tested gives the blue colour with cacotheline at p_H 7.4, as is given by Fe^{II}, although they reduce cacotheline

Table 5. *Intereferences in the Detection of Iron(II) through Cacotheline Blue*
5.0 ml McIlvaine buffer p_H 7.4 + 0.2 ml 0.04% cacotheline solution + 1 ml of 0.001 M reducing agent. The reactants are mixed in the absence of air in Thunberg tubes

Name	Observation	Name	Observation
Sn^{II}	white precipitate	Titanium(III)	turbidity
Sulphite	no colour	Chromium(II)	light green precip.
Thiosulphate	no colour	Molybdenum(V)	no colour
Hypophosphite	no colour	Cerium(III)	white precipitate
Selenium(II)	no colour	Vanadium(III)	no colour
Antimony(III)	no colour	Germanium(II)	no colour
Uranium(III)	yellowish green precip.	Ascorbic acid	no colour
Uranium(IV)	yellowish green precip.	Thiourea	no colour

in acid medium giving the same pink colour as is obtained with iron(II). Thus, it is fairly certain that the blue colour test now developed by us is a specific test for iron(II), although the pink colour test is not specific.

Detection of Ferrous Iron through Spot Reaction on Spot Plate

The following spot test experiments are made employing the special cacotheline reagent prepared as follows: *Preparation of cacotheline reagent*: The special cacotheline reagent is prepared by dissolving the appropriate amount of cacotheline in the McIlvaine-phosphate-citric acid buffer of p_H 7.4. The stock solution is suitably diluted with the buffer solution itself for preparing lower concentrations of the cacotheline reagent.

Table 6. *Spot Test for Iron(II) through Cacotheline Blue*

Concentration of cacotheline %	Amount of ferrous iron μg	Observation	Stability of the blue colour min
0.1	20.0	deep blue	6
	10.0	deep blue	6
	5.0	deep blue	6
	3.0	blue colour	4
	0.8	light blue	2
	0.5	light bluish green	2
	0.3	faint yellow	
0.06	5.0	blue colour	4
	3.0	blue colour	4
	1.5	blue colour	4
	0.8	light blue	3
	0.5	light blue	3
	0.3	very light blue	2
	0.2	faint green	
0.03	3.0	light blue	2
	1.5	very light blue	1
	0.8	very very light blue	1
	0.5	very very light blue	1
	0.3	no colour	
	0.2	no colour	

Procedure: One drop of the special cacotheline reagent is treated with one drop of the ferrous iron solution in the cavity of a spot plate and the colour developed is noted.

The results in Table 6 indicate that the limits of detection are:
Identification limit = 0.5 μg; Dilution limit = 1:100,000.

Detection of Ferrous Iron through Spot Reaction on Spot Paper

The spot paper employed in this work is the special Whatman No. 542 spot filter paper.

Procedure: One drop of the special cacotheline reagent is placed on the spot paper and when it just begins to dry, a drop of the Fe^{II} solution is placed just over it when a light blue ring or a blue patch will be formed depending upon the concentration of ferrous iron. The results are given in Table 7 (p. 16).

The results indicate that the limits of detection by spot paper test are: Identification limit = 0.30 μg; Dilution limit = 1:166,000 (approx).

Table 7. *Detection of Iron(II) on Spot Paper*
1 drop of cacotheline reagent + 1 drop of ferrous iron

Cacotheline reagent concentration %	Amount of ferrous iron μg	Observation
0.1	2.8	deep blue ring
	1.4	deep blue ring
	1.0	blue ring
	0.5	light blue ring
	0.4	light blue patch
	0.3	greenish blue patch
	0.2	no colour
0.04	2.8	blue ring
	1.4	blue ring
	0.8	blue ring
	0.5	light blue patch
	0.4	light blue patch
	0.3	light blue patch
	0.2	faint blue patch
	0.1	no colour
0.02	1.4	light blue ring
	0.8	faint blue patch
	0.5	faint blue patch
	0.4	faint blue patch
	0.3	very faint blue patch
	0.2	no colour
	0.1	no colour

Detection of Iron(III) through "Cacotheline Blue" Reaction

The authors have now investigated the possibility of detecting iron(III) after reducing it to iron(II). For achieving the reduction of iron(III) to iron(II), the method of photochemical reduction of iron(III) to iron(II) with oxalate in presence of either sunlight or Philips "Repro lamp" has been employed. The reduction is effected at p_H 3.72 and the final test carried out at p_H 7.4.

Procedure: One drop of the special cacotheline reagent (0.03%) (containing cacotheline, sodium oxalate and buffer p_H 3.72) is treated with a drop of iron(III) solution and exposed to sunlight or Philips "Repro lamp" for about 5 min and thereafter treated with two drops of McIlvaine-buffer (p_H 7.4) when a light blue colour is obtained.

The experiments show that the limits of detection are:
Identification limit = 2 μg of iron, Dilution limit = 1:25,000.

Discussion

So far no reagent appears to have been reported as a specific reagent for ferrous iron. Among the reagents which give sensitive tests for $Fe^{(II)}$ mention may be made of thioglycollic acid, 1,10-phenanthroline and its derivatives, α,α'-dipyridyl, α-nitroso-β-naphthol and 2-nitroso-1-naphthol-4-sulphonic acid.

The test proposed by Lyons[3] with thioglycollic acid responds to both iron(III) and iron(II), although the test is quite sensitive, it is not specific as many other metal ions interfere. Bi, Co, Pb, Hg, U, and Au, yield colour reactions with thioglycollic acid. The yellow red colour

due to cobalt and the orange colour due to uranium are particularly strong. Molybdenum, in high concentration, gives a yellow colour and tungsten, when present at concentrations greater than 20 ppm as tungstate, gives a blue colour with the reagent.

SARVER[5] introduced 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid as a reagent for ferrous iron. This reagent gives an intense green colored complex at p_H 5.0 with ferrous iron. Although ferric iron also gives the same colour, it is much weaker than that given by ferrous iron. By this test, ferrous iron can be detected to a limit of 0.01 μg of Fe in a dilution of 1 in 20 million parts. The reagent is not specific, as copper salts give an orange colour and cobalt salts give a red colour. According to BLAU[1] ferrous salts react with the organic base α,α'-dipyridyl in mineral acid medium producing a soluble and stable deep red complex. In the α-α'-dipyridyl test, manganese(II), alkaloidal reagents, iodides, thiocyanate, tungstate and large excess of other metals interfere. The presence of zinc requires the addition of a large excess of the reagent.

The sensitive red colour given by Fe^{II} with 1,10-phenanthroline is also not specific, since copper, nickel, and cobalt salts interfere; cyanides also interfere seriously.

TSCHUGAEFF and ORELKIN[7], SLAWIK[6] and FEIGL[2] proposed dimethyl glyoxime as a reagent for the detection of ferrous iron. Ferrous salts react with this reagent in ammonical medium forming a soluble deep red inner complex salt. Although a highly sensitive test for Fe^{II} is given by dimethylglyoxime, nickel interferes in this test as it also gives a similar red colour but this interference is removed by potassium cyanide which dissolves the nickel dimethylglyoxime. The red Fe^{II}-dimethylglyoxime complex is stable in the presence of cyanide. The interference of the following metal ions cannot be avoided in the dimethylglyoxime test: copper(II) (red violet), cobalt(II) (brown), palladium (egg yellow), bismuth(III) (yellow) and vanadium (red).

Summary

Cacotheline gives a blue colour with iron(II) in the p_H range 5.2 to 7.8 in the presence of a suitable complexing agent like sodium oxalate or sodium citrate. The blue colour is not stable in air. It has now been shown that if the test is carried out in a Thunberg tube with the exclusion of air, the colour is quite stable at p_H 7.4 (McIlvaine buffer). This reaction affords a sensitive test for iron(II). In a test tube reaction, the limit of identification has been found to be 11 μg in about 5 ml of solution. On a spot plate, the limit of identification has been found to be 0.5 μg and the dilution limit 1:100,000. On special Whatman spot filter paper No. 542, the identification limit has been found to be 0.3 μg

and the dilution limit 1:166,000. The test can also be applied to iron(III) after reduction with sodium oxalate under a Philips' "Repro lamp". Reducing agents like sodium sulphite, sodium thiosulphate, sodium hypophosphite, thiourea and ascorbic acid which reduce cacotheline to a pink coloured compound, just like iron(II) (in the presence of oxalate, etc.) in an acid medium, do not give the blue colour with cacotheline in the basic p_H range; Sb^{III}, As^{III}, U^{III}, U^{IV}, Cu^{I}, Cr^{II}, Ce^{III}, Sn^{II}, V^{III}, Ge^{II}, and Ti^{III} also do not give the blue colour with cacotheline under the conditions where iron(II) answers the test. The colour reaction now developed appears to be quite specific for iron(II).

In conclusion, two of us, V. Narayana Rao and Mrs G. Somidevamma desire to thank the Ministry of Education, Government of India for the award of Research Scholarships.

References

[1] Blau, F.: Mh. Chem. **19**, 647 (1898). — [2] Feigl, F.: Chemiker-Ztg. **43**, 861 (1910). — [3] Lyons, E.: J. Amer. chem. Soc. **49**, 1916 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **73**, 362 (1928). — [4] Rao, G. Gopala, V. Narayana Rao, G. Somidevamma and K. Lalita: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 271 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 278 (1955/56). — [5] Sarver, L. A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 378 (1938). — [6] Slawik, P.: Chemiker-Ztg. **36**, 54 (1912). — [7] Tschugaeff, L., and B. Orelkin: Z. anorg. allg. Chem. **89**, 401 (1914); cf. Z. anal. Chem. **54**, 376 (1915).

Prof. G. Gopala Rao, Dr. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus der Staatl. Landwirtschaftl. Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg/Baden (Direktor: Prof. Dr. H. Riehm)

Einfaches Verfahren zur Rückgewinnung des Molybdäns aus molybdänhaltigen Filtraten der Phorphorsäurebestimmung

Von

H. Dietrich und P. von Polheim*

(Eingegangen am 26. August 1958)

Die Rückgewinnung des Molybdäns aus den Filtraten der Phosphorsäurebestimmung nach von Lorenz, die etwa 90% des verwendeten Ammoniummolybdates enthalten, ist im Hinblick auf den hohen Preis des Ammoniummolybdates lohnend, wenn das Verfahren die Abscheidung des reinen Salzes der Formel $(NH_4)_6\,Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ auf einfachem Wege gestattet. Frühere Vorschläge hierzu, auf die Lepper[1] verwiesen hat, befriedigen aus verschiedenen Gründen nicht. Auch die von Lepper

* Referent.

selbst seinerzeit angegebene Arbeitsweise hat jetzt bei uns nur ungenügende Ausbeuten erbracht, wobei der abgeschiedene Kristallbrei meist ein Gemisch von Ammoniummolybdat und Molybdänsäure darstellt. Dies rührt nach unseren eingehenden Versuchen u. a. daher, daß LEPPER seinerzeit in erster Linie die Filtrate der Phosphorsäurebestimmungen aus Keimpflanzenversuchen nach NEUBAUER verwendete, also ziemlich gleichmäßig zusammengesetzte Lösungen. Die heute in den Laboratorien der landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten anfallenden molybdänhaltigen Filtrate stammen jedoch vorzugsweise aus der Analyse von Düngemitteln und Futtermitteln, d. h. sie enthalten eine wechselnde Anzahl verschiedener Begleitstoffe, vor allem aber Citronensäure. Letztere beeinträchtigt die von LEPPER angestrebte direkte Abscheidung des Ammoniummolybdats aus den Abfallösungen, sie stört jedoch nicht, wenn man das Molybdän zunächst als gelbes Ammoniumphosphormolybdat ausfällt.

Die Fällung von Ammoniumphosphormolybdat nach VON LORENZ, wobei zur Phosphorsäure ein Überschuß von Ammoniummolybdat gegeben wird, ist quantitativ. Soll dagegen das Molybdän mittels Phosphorsäure gefällt werden, so kann die Ausbeute an Ammoniumphosphormolybdat je nach den Bedingungen in weiten Grenzen schwanken. Um die zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute günstigsten Bedingungen zu ermitteln, haben wir eine große Anzahl von Versuchen durchgeführt, auf deren Wiedergabe im einzelnen hier verzichtet werden kann. Die Versuche zeigen, daß man das Molybdän aus den Abfallösungen als Ammoniumphosphormolybdat zu 95—98% ausfällen kann, wenn man a) vor der Fällung so weit mit Ammoniak neutralisiert, daß etwa der Säuregehalt der Fällungslösung nach VON LORENZ erreicht wird, b) in der Hitze mit einem geringen Überschuß an Ammoniumphosphat fällt und die Fällung anschließend noch kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbad erwärmt.

Zur Weiterverarbeitung auf reines Ammoniummolybdat muß die Phosphorsäure entfernt werden, am besten durch Ausfällen mit Magnesiumsalz in ammoniakalischer Lösung. Wenn man jedoch das phosphorsäurefreie Filtrat mit Salpetersäure sauer macht, so fällt — wie oben erwähnt — neben Ammoniummolybdat unter Umständen Molybdänsäure in wechselnden Mengen aus. Wir haben deshalb versucht, die Salpetersäure durch eine schwächere Säure zu ersetzen, wobei sich die Essigsäure als am besten geeignet erwies. Gibt man zum ammoniakalischen Filtrat Eisessig, so fällt nach wenigen Minuten die Hauptmenge des Ammoniummolybdates aus. Die Fällung wird nach Überschreiten des Neutralpunktes im sauren Bereich vollständiger.

In zahlreichen Einzelversuchen mit sehr guter Reproduzierbarkeit konnten wir aus dem trockenen, gelben Ammoniumphosphormolybdat

Ammoniummolybdat von hohem Reinheitsgrad in befriedigender Ausbeute zurückgewinnen. Sie betrug etwa 90—92%, wenn wir Eisessig bis zum p_H-Wert von etwa 6 zugaben und die Fällungen vor dem Filtrieren einige Stunden oder über Nacht bei 7—10° C stehen ließen. Die Analyse des getrockneten Ammoniummolybdates entsprach dem theoretischen Gehalt von 6,80% N und 81,53% MoO_3.

In der Praxis wird man beim Aufarbeiten größerer Mengen von Abfalllösungen — aus 2 l Lösung gewinnt man im Durchschnitt etwa 120 bis 130 g des gelben Salzes — das ausgefällte Ammoniumphosphormolybdat nicht erst abfiltrieren und trocknen, sondern die überstehende Flüssigkeit abhebern oder mit Hilfe einer Eintauchnutsche (36 G 3, etwa 3,5 cm ⌀) absaugen. Der gelbe Niederschlag wird dann mehrmals mit Wasser gewaschen und wie unten angegeben weiterverarbeitet. Bei so durchgeführten Versuchen konnten wir ausnahmslos 85—90% des Molybdäns zurückgewinnen.

Reichliche Ammoniakzugabe vor dem Fällen des gelben Ammoniumphosphormolybdats sowie mechanisches Ausrühren beim Fällen des Ammoniummolybdats mit Eisessig erhöhen die Ausbeute. Das aus der essigsauren Lösung auskristallisierte Salz ist sehr rein und von gleichmäßiger Zusammensetzung. Es kann unmittelbar zur Herstellung der Fällungslösung nach von Lorenz benutzt werden. Bei Kontrollbestimmungen mit Kaliumbiphosphatlösung wurde der theoretische P_2O_5-Gehalt ermittelt.

Wir haben schließlich auch versucht, aus den sauren Abfalllösungen durch Zugabe von Ammoniak und anschließend von Eisessig das Ammoniummolybdat direkt auszufällen. Das Salz fällt zwar rasch, jedoch im Gemisch mit Molybdänsäure aus; auch hat die Mischung infolge der Anwesenheit geringer Mengen Phosphorsäure häufig einen gelblichen Schimmer. Wenn das Gemisch sich auch durch mehrmaliges Umkristallisieren weitgehend reinigen läßt, so geben wir doch dem beschriebenen Verfahren den Vorzug, vor allem auch wegen des hohen Preises der für die direkte Ausfällung erforderlichen Chemikalien (z. B. große Mengen Ammoniak und Eisessig).

Für die Rückgewinnung des Molybdäns aus den sauren Filtraten (ohne Waschwasser), wie sie bei der Phosphorsäurebestimmung nach von Lorenz anfallen, empfehlen wir also auf Grund unserer Versuchsergebnisse folgende

Arbeitsvorschrift

1. Bestimmung des MoO_3-Gehaltes der Lösungen

In 5 ml der gut durchgemischten Lösung wird nach Lepper[1] der MoO_3-Gehalt bestimmt (im allgemeinen etwa 5—6 g MoO_3/100 ml). Da es sich nur um eine angenäherte Bestimmung handelt, wird nach Lepper als Ausgleich für die im Rückstand enthaltenen Verunreinigungen der für 100 ml errechnete MoO_3-Gehalt

um 0,1 g gekürzt. Die Bestimmung dient zur Berechnung der zur Aufarbeitung notwendigen Reagentienmengen (Ammoniumphosphat, Ammoniak und Eisessig) sowie zur Berechnung der Ausbeute.

2. Titrieren der Lösung

100 ml der sauren Abfallösung werden nach LEPPER[1] mit 100 ml Wasser verdünnt und mit konz. Ammoniak bis zur Gelbfärbung titriert (Indicator Dimethylgelb). Aus der Bestimmung ergibt sich die vor Ausfällung des Ammoniumphosphormolybdats zuzusetzende Ammoniakmenge. Die restliche Säure soll je 100 ml nicht mehr als etwa 20—24 ml Ammoniak entsprechen.

3. Fällen des Ammoniumphosphormolybdats

2 l Lösung werden im 3 l-Weithals-Stehkolben mit der nach 2. berechneten Menge an 25%igem Ammoniak (etwa 400 ml) versetzt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Man gibt die berechnete Menge 10%iger Ammoniumdihydrogenphosphatlösung (etwa 80 ml) zu und läßt nach gutem Umschwenken noch 2 Std auf dem siedenden Wasserbad stehen (bei einem Gehalt von etwa 110—120 g MoO_3 werden für die Fällung des gelben Salzes etwa 4,3 g P_2O_5, entsprechend 7 g $(NH_4)\,H_2PO_4$ benötigt; ein zu großer Überschuß an Ammoniumphosphat sollte vermieden werden). Man läßt die Fällung über Nacht abkühlen.

4. Auswaschen des Niederschlages

Die über dem gelben Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit Hilfe einer Eintauchnutsche 36 G 3 oder durch Abhebern soweit wie möglich entfernt. Dann gibt man 2—2,5 l Wasser zu, schwenkt gut um, läßt wieder absitzen, saugt die überstehende Flüssigkeit wieder ab und wiederholt das Auswaschen, um das überschüssige Phosphat und die Säure möglichst vollständig zu entfernen. Die schließlich auf dem Niederschlag verbleibende geringe Wassermenge (sie sollte gewichtsmäßig etwa dem Niederschlag gleich sein) erleichtert das anschließende Lösen in Ammoniak und verhindert ein vorzeitiges Ausfallen von Ammoniummolybdat.

5. Lösen des gelben Niederschlages und Ausfällen der Phosphorsäure

Man gibt zu dem in dem restlichen Wasser aufgeschlämmten Niederschlag 135—140 ml 25%iges Ammoniak. Der Niederschlag geht unter gutem Umschwenken schnell in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit, die deutlich nach Ammoniak riechen muß, erwärmt. (Für das Lösen von 1 g MoO_3 ist näherungsweise 1 ml konz. Ammoniak notwendig. Zur Sicherheit nimmt man einen Ammoniaküberschuß von 10—20%.) Man gießt die Lösung in ein Becherglas, spült mit möglichst wenig Wasser nach und kühlt ab. Das Flüssigkeitsvolumen beträgt damit 400—500 ml. Jetzt wird eine Lösung von 15 g Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (oder einer entsprechenden Menge von Magnesiumnitrat bzw. -sulfat) in 30 ml Wasser zugegeben und 30 min ausgerührt. Der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat wird durch einen Glasfiltertiegel oder eine Nutsche scharf abgesaugt und mehrmals mit insgesamt 30—50 ml 2%igem Ammoniak ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird zum Filtrat gegeben (Prüfung des Filtrates auf Vollständigkeit der Fällung). (Für das Ausfällen von 1 g P_2O_5 werden etwa 2,9 g Magnesiumchlorid benötigt. Mit 15 g wird also ein Überschuß gegeben, der für die Fällung kleiner etwa nicht ausgewaschener Phosphatmengen genügt.)

Beim Aufarbeiten von getrocknetem Ammoniumphosphormolybdat (z. B. der gesammelten Niederschläge) rührt man dieses mit der gleichen Menge Wasser an und löst dann in Ammoniak. Während frisch gefälltes Ammoniumphosphormolybdat sehr schnell klar in Lösung geht, bleibt bei gealtertem ein schleimiger Rückstand, der zusammen mit dem Magnesiumammoniumphosphat abgetrennt wird.

6. Ausfällen des Ammoniummolybdats

Das phosphorsäurefreie Filtrat wird im Becherglas unter Umrühren mit Eisessig bis zur deutlichen Rotfärbung von Methylrot versetzt (für 120 g MoO_3 sind unter den angegebenen Arbeitsbedingungen etwa 60—80 ml Eisessig erforderlich). Man rührt bis zum Erkalten und stellt die Flüssigkeit mit dem sich abscheidenden Kristallbrei in den Eisschrank. Am nächsten Tag wird auf einer Nutsche scharf abgesaugt und das rein weiße, feinkristalline Ammoniummolybdat an der Luft ausgebreitet, bis es nicht mehr nach Essigsäure riecht. Es kann auch im Trockenschrank bei 60—70° C oder im Vakuumtrockenschrank am besten auf Tontellern unter gelegentlichem Umrühren getrocknet werden. Nach Zugabe von 10 ml Eisessig zum Filtrat und Stehen im Eisschrank fallen nach einigen Tagen noch wenige Gramme Ammoniummolybdat aus. Das Entfernen des Eisessigs läßt sich auch dadurch beschleunigen, daß man den Kristallbrei nach scharfem Absaugen mit Aceton auswäscht; in diesem Fall müssen jedoch geringe Verluste und höhere Kosten in Kauf genommen werden. Das Ammoniummolybdat fällt unter den angegebenen Bedingungen so rein aus, daß es zur Herstellung der P_2O_5-Fällungslösung nach von Lorenz unmittelbar benutzt werden kann. Geringe etwa anhaftende Spuren von Magnesiumsalz sind ohne Bedeutung (Nachweis der Reinheit durch Bestimmung des Ammoniakstickstoffs und des MoO_3-Gehaltes).

Mit der angegebenen Arbeitsvorschrift kann aus den bei der Phosphorsäurebestimmung anfallenden molybdänhaltigen Filtraten Ammoniummolybdat in guter Ausbeute zurückgewonnen werden. Der Gehalt der Abfallösungen an Begleitstoffen, wie z. B. Citronensäure, ist ohne Einfluß. Das ausfallende Ammoniummolybdat ist rein und braucht nicht umkristallisiert zu werden. Die Wiedergewinnung gelingt in verhältnismäßig kurzer Zeit und ohne große Kosten. Mehrkosten, die durch die Zugabe von Ammoniak vor dem Ausfällen des gelben Ammoniumphosphormolybdats entstehen, werden durch eine höhere Ausbeute wieder ausgeglichen. Die Vorschrift eignet sich für alle Abfallösungen, aus denen Molybdän mit Phosphat als Ammoniumphosphormolybdat ausgefällt werden kann.

Zusammenfassung

Die bekannten Verfahren zur Wiedergewinnung des wertvollen Molybdäns aus den bei der Phosphorsäurebestimmung mit Ammoniummolybdat anfallenden Filtraten sind aus verschiedenen Gründen unbefriedigend. Es ist bisher nicht gelungen, aus derartigen Abfallösungen auf einfachem und raschen Wege reines Ammoniummolybdat herzustellen. Beim Ansäuern der phosphatfreien ammoniakalischen Molybdänlösung mit Salpetersäure fällt neben Ammoniummolybdat häufig Molybdänsäure (MoO_3) in wechselnden Mengen aus, da der für das Ausfällen des reinen Ammoniummolybdats optimale Säuregehalt der Lösung leicht unter- oder überschritten wird. Zeitraubendes und lästiges Umkristallisieren ist in diesem Falle notwendig.

Um größere Mengen von Abfallösungen rasch aufzuarbeiten, ist es nach eigenen Versuchen am zweckmäßigsten, das Molybdän zunächst als

Ammoniumphosphormolybdat auszufällen. Es läßt sich leicht mit einer Ausbeute von 95—98% abscheiden. Die Höhe der Ausbeute ist unabhängig von dem Gehalt der Lösung an Begleitstoffen wie Citronensäure, abhängig hingegen von ihrem Säuregehalt und von der Temperatur bei und nach der Fällung.

Wie sich bei zahlreichen Versuchen ergeben hat, läßt sich das Ammoniummolybdat aus ammoniakalischer phosphatfreier Lösung mit Eisessig leicht zu 85—90% zurückgewinnen. Das Salz ist so rein, daß Umkristallisieren nicht erforderlich ist.

Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift für die Wiedergewinnung des Molybdäns aus molybdänhaltigen Abfallösungen angegeben.

Literatur

[1] Lepper, W.: Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **23**, 65, 115 (1941).

Dr. P. von Polheim, Staatliche Landwirtschaftliche Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg, Post Grötzingen bei Karlsruhe

---

Aus dem Staatlichen Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten, Saarbrücken (Direktor: Prof. Dr. med. A. Wolff)

Beitrag zur komplexometrischen Sulfatbestimmung

Von

F. Rumler, R. Herbolsheimer und G. Wolf

(Eingegangen am 1. September 1958)

Bei der Schwefeldioxydbestimmung in Luft nach Liesegang (Glockenmethode)[2] wird das absorbierte Schwefeldioxyd zu Sulfat oxydiert und als solches bestimmt. Die gravimetrischen Methoden der Sulfatbestimmung eignen sich bei Reihenuntersuchungen wegen des Zeitaufwandes nicht. Die komplexometrische Bestimmung des Sulfates nach Tettweiler u. Pilz[3], bei der zur Fällung Bariumionen im Überschuß zugegeben werden und der Überschuß mit ÄDTA zurücktitriert wird, ist wegen der störenden Begleitionen der Liesegangmethode (Ca, Mg und Schwermetalle) ebenfalls ungeeignet. Belcher, Gibbons u. West[1] schlagen vor, das gefällte und ausgewaschene Bariumsulfat in einem Überschuß von ÄDTA und Ammoniak in der Siedehitze zu lösen, die Bariumionen dann komplexometrisch zu bestimmen. Das verdampfende Ammoniak soll laufend ersetzt werden. Dabei löst sich nach unseren Feststellungen Bariumsulfat jedoch nur sehr langsam, teilweise unvollständig, was bei Serienanalysen einen großen Arbeits- und Zeitaufwand erfordert. Die Nachteile dieses Verfahrens lassen sich jedoch umgehen, wenn Ammoniak durch Triäthanolamin ersetzt wird. In 5%iger Triäthanolaminlösung

löst sich Bariumsulfat in einem zwei- bis dreifachen Überschuß an ÄDTA rasch und quantitativ nach kurzem Aufkochen. Wird statt des Triäthanolamins Natriumhydroxyd zugegeben und die Lösung damit auf p_H 12 gebracht, so geht Bariumsulfat noch schneller in Lösung bzw. der erforderliche Überschuß an ÄDTA kann geringer sein. Die anschließende Titration mit Magnesiumchloridlösung ist dann aber wegen des fehlenden Puffers nicht durchführbar. An Stelle des Triäthanolamins eignen sich auch Monoäthanolamin und andere Puffer, die in diesem p_H-Bereich wirksam sind.

Literatur

[1] Belcher, R., D. Gibbons u. T. S. West: Chem. and Ind. **1954**, 127; vgl. diese Z. **143**, 210 (1955). — [2] In Heller, A.: Verfahren zur Untersuchung der Außenluft und deren Bedeutung für die Lufthygiene, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Nr. 10: Beiträge zur Außenlufthygiene, Stuttgart: Fischer 1955. — [3] Tettweiler, K., u. W. Pilz: Naturwissenschaften **41**, 332 (1954); vgl. diese Z. **144**, 380 (1955).

Dr. F. Rumler, R. Herbolsheimer und G. Wolf,
Staatliches Institut für Hygiene und Infektionskrankheiten, Saarbrücken

---

Atomic Energy Establishment, Cairo

Trivalent Molybdenum as Volumetric Reducing Agent

By
M. Y. Farah and S. Z. Mikhail

With 8 Figures in the Text

(Eingegangen am 24. September 1958)

In studying the applicability of lower-valency molybdenum[13], tungsten[14] and uranium[1] as volumetric reducing agents, it was found that they could be used for numerous titrations involving higher valency ions. Although some of these new titrants were of limited applicability, yet they had the advantage over more powerful ones, in being more stable and in that no special air-tight devices were needed during the titration experiments involving their use.

In a previous investigation, one of us[13] had shown that quinquevalent molybdenum in 2N hydrochloric acid, was successfully applied for the determination of ferric, dichromate, vanadate, ceric, iodate and bromate either alone or in mixtures of two and three together. Furman and Murray[5] had investigated the stability of such solution and found that it was possible to work with quinquevalent molybdenum, without precautions to exclude air if the solution was used within short time. Studies

of the oxidation rates of Mo^V had shown also[3], that neither light nor heating for four hours at 80° C had any appreciable effect in favouring oxidation; only copper and platinised platinum catalysed it. An increase in acidity of the medium to about 8N HCl made such solution suffer oxidation in one week's duration only to the extent of 0.9% as compared to 6.3 and 14.7%, in 4N and 2N acid respectively. Formal potentials for the penta-/hexavalent molybdenum system were measured by FOERSTER and FRICKE[4] and found to be 0.532, 0.551 and 0.697 V in 2, 4 and 8N hydrochloric acid respectively. TOURKY and EL-SHAMY[12] reinvestigated the redox potentials of that system and observed discontinuity with acid concentration.

In studying the effect of zinc and lead amalgams on molybdic-sulphuric acid solutions, RINS and IRANZO[11] isolated trivalent and quadrivalent molybdenum forms, which they determined afterwards through ferric solutions. Similar oxidation titrations of trivalent molybdenum were undertaken by MARINETTE and YUTEMA[9] in phosphoric acid media using mixed ceric-permanganate oxidiser; however serious discrepancies were lacking interpretation. GAPČENKO[7] used Mo^{III} to reduce nitro and nitroso groups to amino compounds and extended this method to the determination of picric acid and cupferron.

The object of the present investigation is to extend the use of trivalent molybdenum in hydrochloric and sulfuric acid media to various other determinations. Although the slope of formal potentials follows a parallel decrease in lower acid normalities, as in the case of the pentavalent form, falling from 0.3 to 0.1 V between 9N and 1N hydrochloric acid respectively[4], yet the solution in higher acid concentration was preferably thought of as an appropriate titrant with the hope of using it in ordinary opened burettes. From theoretical considerations, the equilibrium constants of some reactions and their corresponding degrees of completion, i.e. the fractions failing to react at the equivalence point, confirmed the applicability of the suggested reagent for the reduction of ferric, dichromate, vanadate, ceric, iodate, bromate . . . etc.

Experimental

a) Preparation and Standardisation of Reagent

Trivalent molybdenum solutions were obtained by the electrolytic reduction of pure molybdic acid on a platinised cathode in approximately 8N hydrochloric acid. The process was performed in a cell having a capacity of 300 ml with a platinum spiral anode and a platinised wire-gauze cathode separated from each other by an AGl sintered-glass diaphragm. There is a slight polarisation and a quantitative current yield. The acidity was always kept above 8N to avoid formation of pentavalent molybdenum. Alternately, recourse was made to FURMAN method[5] based on reduction through metallic mercury in 9N hydrochloric acid. The tervalent solution in strong acid is salmon pink in colour, while that in weak acid (2N) is emerald green and less stable; however if filtered from mercury, washed with 1/1 hydrochloric acid

and titrated immediately with ceric sulphate while adding trivalent molybdenum from the burette. it was found to give excellent results so long as no trace of copper or iron is present. A typical standardisation experiment is reported in Fig. 1. It was conducted in 2 *N* sulphuric acid. in the hot (80° C). the equilibria were reached instantaneously and a peak inflection. amounting to 475 millivolts per 0.1 ml reductant added. was recorded. Stock solutions in 8 *N* hydrochloric acid were found to be sufficiently stable within reasonable lengths of time: thus a 0.1204 *N* solution decreased in titer to 0.0648 after two months.

b) The Titration Device

The titration vessel consisted of a well-steamed pyrex glass beaker fitted with a ground joint stopper containing the necessary inlets for the platinum and electrode. the salt bridge. the tip of the burette. the mercury-seal stirrer. inlet and outlet for inert gas atmosphere. The tervalent solution was delivered from an ordinary opened 10 ml NPL burette. graduated to 0.02 ml and the titration performed in a current of carbon dioxide.

c) Preparation of Miscellaneous Solutions

Approximately decinormal solutions of ferric chloride were prepared by dissolving the appropriate amount of Carlo Erba pro analysi product in pure hydrochloric acid of the required strength: the iron content of such solution was determined gravimetrically as ferric oxide according to the well-known procedure. Potassium dichromate. iodate and bromate of the analar grade were used as primary standards bringing to solution. In preparing the dichromate as standard. the procedure recommended by Furness[5] was adopted. The titrations with bromate and iodate were always conducted potentiometrically. alternately Lang's[6] micromethod procedure[7]. involving the use of chloroform as a solvent for the liberated iodine. was adopted. few drops of concentrated sulphuric acid were also added as catalyst. In the case of volumetric titration using bromate. methyl orange was applied as indicator.

The ceric and vanadate solutions were prepared by heating the calculated quantity of pure ceric sulphate. vanadic acid or ammonium vanadate respectively in enough sulphuric acid until dissolution. leaving to cool and diluting to volume. The ceric sulphate was standardised against analar sodium oxalate. while the vanadium content was determined volumetrically by reduction through an excess of standard decinormal ferrous ammonium sulphate which reduces the vanadate to the green vanadyl form and after oxidising excess ferrous through permanganate. the reduced vanadyl was titrated against standard permanganate.

Results and Discussion

Some representative results which were frequently tested for their reproducibility are summarised in the following Tables 1 and 2 and represented graphically in Figs. 1 to 8 (see p. 28 29).

a) Trivalent Molybdenum as Reductant for Ceric. Dichromate. Ferric and Vanadate

From the results shown in Table 1 it is evident that the independent reduction of dichromate. ceric. ferric and vanadate could be achieved under a wide range of conditions. For dichromate in hydrochloric acid media. reduction was instantaneous and the titrations were carried out in the cold. In sulphuric acid media. however. the attainment of equi-

Table 1

Titration	Max. inflection per 0.1 ml Mo^{III} sol. (mV)	Mo^{III} sol. calculated Milliliter	Mo^{III} sol. used Milliliter	Error Percent
1 Ce^{IV} in 2N H_2SO_4	475	10.55	10.55	nil
2 $K_2Cr_2O_7$ in 0.5N HCl	272	12.00	12.00	nil
3 $K_2Cr_2O_7$ in 2N HCl	388	12.00	12.05	+ 0.4
4 $K_2Cr_2O_7$ in 4N HCl	436	12.00	12.05	+ 0.4
5 $K_2Cr_2O_7$ in 0.1N H_2SO_4	299	12.00	11.93	— 0.6
6 $K_2Cr_2O_7$ in 0.5N H_2SO_4	291	12.00	11.88	— 1.0
7 $K_2Cr_2O_7$ in 2N H_2SO_4	286	12.00	12.00	nil
8 $K_2Cr_2O_7$ in 4N H_2SO_4	294	12.00	11.90	— 0.8
9 $FeCl_3$ in 0.1N HCl	39	12.00	11.93	— 0.6
10 $FeCl_3$ in 1N HCl	12	12.00	11.90	— 0.8
11 $FeCl_3$ in 2N HCl	8	12.00	12.00	nil
12 $FeCl_3$ in 4N HCl	1	12.00	12.00	nil
13 Vanadate in 2N HCl	100	6.31	6.36	+ 0.8
14 Vanadate in 4N HCl	192	6.31	6.33	+ 0.3
15 Vanadate in 6N HCl	442	6.40	6.50	+ 1.6

Table 2

Titration	Max. inflection per 0.1 ml oxidant (mV)	Oxidant calculated Milliliter	Oxidant used Milliliter	Error Percent
16 Iodate in 2N HCl	13	12.00	11.50	— 4.2
17 Iodate in 4N HCl	161	12.00	11.60	— 3.3
18 Iodate in 6N HCl	168	12.00	11.90	— 0.8
19 Iodate in 8N HCl	47	12.00	11.30	— 5.0
20 Bromate in 2N HCl	20	6.48	5.50	— 15.0
21 Bromate in 4N HCl	33	5.00	4.50	— 10.0
22 Bromate in 6N HCl	47	6.48	6.50	+ 0.3
23 Ceric in 4N HCl	362	13.50	13.35	— 1.1

librium was slower. This is to be attributed to a more pronounced passivation of the electrode in contact with the dichromate solution. By heating to about 80° C. the speed of attainment of equilibrium was much enhanced. The optimal error never surpassed 1% in the worst cases. Moreover in 0.1 N acid (Exp. 5), the end of titration was characterised by the appearance of a pale blue colouration due to molybdenum blue. It is thus possible to perform the titration visually after some electrometric trials. The accuracy of the titration, particularly when followed potentiometrically affords an additional method for standardising trivalent molybdenum in presence of sulphuric as well as hydrochloric acid up to concentrations of 4N. Figs. 2 and 3 illustrate the respective potentiometric titration curves for dichromate in hydrochloric and sulphuric acids, within the range of 0.1 to 4N.

In the case of reduction of ferric, the maximal inflection is much less pronounced than in the case of dichromate; it fluctuates between 1 and

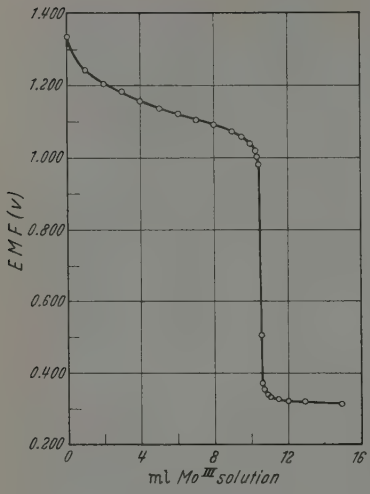


Fig. 1. Titration of Ce^{IV} in 2 N sulfuric acid by Mo^{III} solution

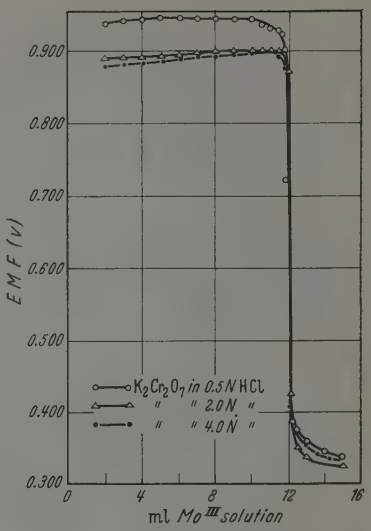


Fig. 2. Titration of dichromate in hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

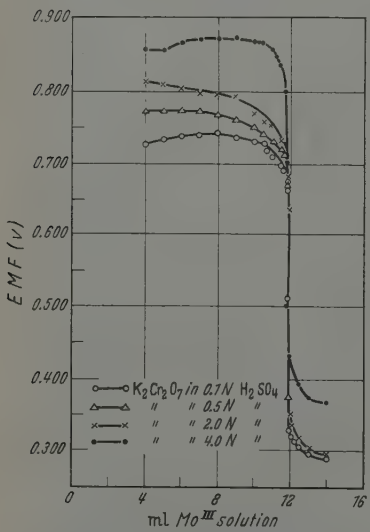


Fig. 3. Titration of dichromate in sulfuric acid medium by Mo^{III} solution

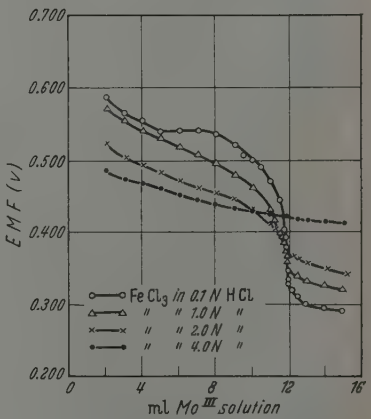


Fig. 4. Titration of Fe^{III} in hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

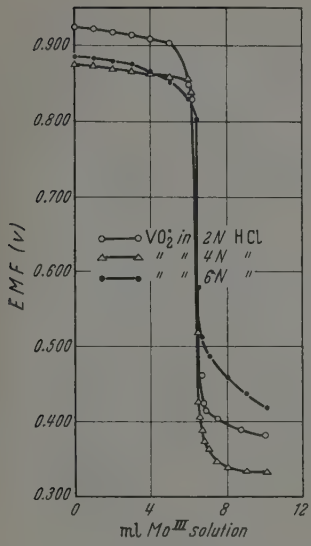


Fig. 5. Titration of vanadate in hydrochloric acid medium by Mo^{III} solution

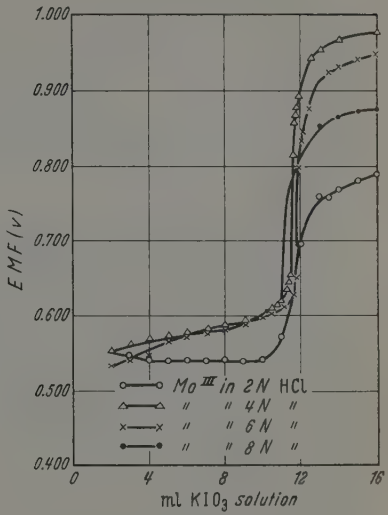


Fig. 6. Oxidation titration of Mo^{III} by iodate in hydrochloric acid medium

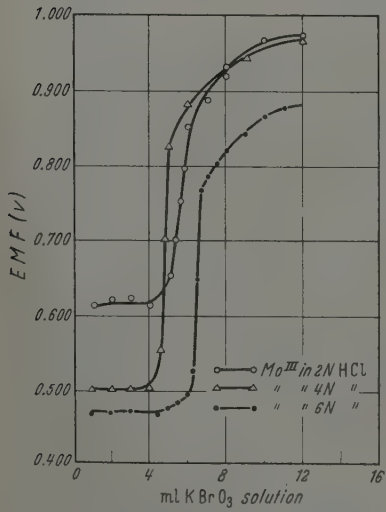


Fig. 7. Oxidation titration of Mo^{III} by bromate in hydrochloric acid medium

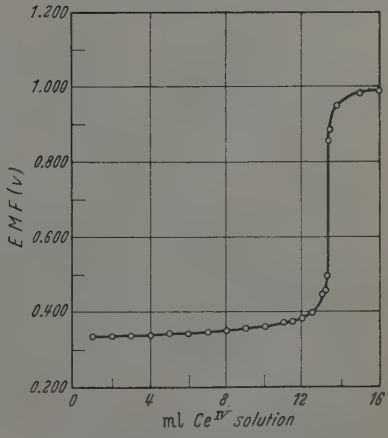


Fig. 8. Oxidation titration of Mo^{III} by Ce^{IV} in 4N hydrochloric acid

12 mV per 0.1 ml, between 4N and 0.1N hydrochlorid acid respectively. The titration may be performed in the cold, but better in the hot. Again the end-point in 0.1N media is characterised by the appearance of a pale blue colouration which became more intense on progressive addition of reducing agent. It is therefore necessary to accustom the eye to this visual end-point by preferentially performing parallel electrometric titrations. Fig. 4 shows representative titration curves of ferric iron in hydrochloric acid solutions of various concentrations, using trivalent molybdenum as reductor.

As for the titration of vanadate, theoretical prediction prooved that the E_0 values of the system VO_2^+/VO^{2+} as determined by Partington[10] and Carpenter[2] are sufficiently far removed from the system under investigation, to make the process quantitative. Experiments 13, 14 and 15 (Fig. 5) confirmed this view. The titration is recommended to be conducted in lower than in higher acidity; the maximum increase in e. m. f. per 0.1 ml amounted approximately to 200 mV in 4N hydrochloric acid. The equilibria were attained within few seconds and the maximal error approximated 0.3%. Several parallel experiments yielded concordant results.

b) Oxidation Titration of Mo^{III} through Iodate, Bromate and Ceric Solutions

It was also found, that both oxidants (iodate and bromate) can quantitatively oxidise tervalent molybdenum; however, owing to their instability in acid media, they should be delivered from the burette. In this case, when trivalent molybdenum was diluted using hydrochloric acid solutions of concentrations ranging between 2 and 8N, the titrations had to be conducted in an inert atmosphere and at room temperature in order to minimise the oxidisability of the reductant sample under assay. The most favourable conditions were arrived at for iodate with 6N acid, whereby the equilibria were reached instantaneously. However, three minutes were always allowed to elapse to insure reproducibility. With 2 and 8N media, 20 min were needed and the results are low owing to oxidisability of Mo^{III} meanwhile. The results obtained by the usual volumetric methods involving the use of chloroform as a solvent for the liberated iodine, were found to coincide closely with those obtained potentiometrically. Analogous results with respect to the effect of acidity on the attainment of equilibrium and the accuracy of both potentiometric and volumetric procedures (using methyl orange as indicator) were also obtained with bromate solutions. The accuracy attained by these methods in 6N hydrochloric acid, being equal to that attained with ceric sulphate solutions (Exp. 1, see also Fig. 1) permits the use of iodate and bromate as additional standardising agents for Mo^{III}.

Attempts to oxidise tervalent molybdenum by ceric solutions even in 4 N hydrochloric acid media (Exp. 23) gave slightly higher results, owing to a slight oxidisability, although precautions to exclude air by a carbon dioxide atmosphere were taken.

Summary

The purpose of the present investigation is to introduce trivalent molybdenum as a new analytical reducing agent, in hydrochloric as well as sulphuric acid media.

The solution is prepared in 9 N acid by electrolytic or mercury reduction of the hexavalent form. It is preferentially stocked and used in high acid concentrations, whereby its stability in air is optimal, falling to half its titer after nearly two months. It has been tested with success as reductant for ceric, dichromate, ferric and vanadate. It has the advantage of being used in ordinary opened burettes. Titrations were followed potentiometrically in general, and alternately visually in decinormal media, whereby molybdenum blue appears at the end-point. The percentage error in fifteen discussed experiments never surpassed $\pm 1\%$. Some oxidation titrations were also undertaken using iodate and bromate, with the same degree of accuracy, provided they were conducted in 6 N acid. In weaker acid concentrations, equilibria were more slowly attained, with a more or less pronounced deviation, due to some oxidisability that necessitates controlled inert atmosphere.

References

[1] Belcher, R., D. Gibbons and T. S. West: Analyt. Chemistry **26**, 1025 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 293 (1955). — Issa, I. M., and I. M. El-Sherif: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 4 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 372 (1957). — [2] Carpenter, J. E.: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1947 (1934). — [3] Farah, M. Y.: M. Sc. Thesis, Cairo 1946. — [4] Foerster, F., and E. Fricke: Z. physik. Chem., Abt. A **146**, 81, 177, 231 (1930); Z. angew. Chem. **36**, 458 (1923). — [5] Furman, N. H., and W. M. Murray: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **111**, 419 (1937/38). — [6] Furness, W.: Analyst **75**, 2 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 126 (1951). — [7] Gapčenko, M. V.: Zavodskaja Laborat. **10**, 245 (1941). — [8] Lang, R.: Z. analyt. Chem. **106**, 12 (1936). — [9] Marinette, M., and L. F. Yutema: Trans. Illinois State Acad. Sci. **34**, 2, 119 (1941). — [10] Partington, J. R., and A. B. Hart: J. chem. Soc. (London) **36**, 1532 (1940). — [11] Rins, A., and J. R. Iranzo: An. Física Quím. **42**, 645, 761 (1946). — [12] Tourky, A. R., and H. K. El-Shamy: J. chem. Soc. (London): **45**, 140 (1949). — [13] Tourky, A. R., M. Y. Farah and H. K. El-Shamy: Analyst **73**, 258, 262, 266 (1948). — [14] Tourky, A. R., I. M. Issa and A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 168 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **147**, 53 (1955).

Dr. M. Farah, Atomic Energy Establishment, Sh. Tahrir, Dokki Cairo (Egypt)

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Teilweise Automatisierung der Acetylbestimmung: Automatische Steuerung der Essigsäuredestillation

Von
GERALD KAINZ

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 29. September 1958)

Bei der Bestimmung von Acetylgruppen wird bekanntlich die acetylhaltige Substanz verseift und die gebildete Essigsäure nach Zusatz von Schwefel- oder Phosphorsäure aus dem Verseifungsgemisch abdestilliert und titriert. Die Destillation der Essigsäure wird bei der Methode von R. KUHN u. H. ROTH[3] so vorgenommen, daß man die saure Verseifungslösung auf ein Volumen von etwa 3—5 ml einengt, 5 ml Wasser zusetzt, dieses abdestilliert und sodann Wasserzusatz und Destillation so lange wiederholt, bis die Essigsäure mit Wasserdampf quantitativ ins Destillat übergegangen ist. Zur Ermittlung des Destillationsverlaufs werden Fraktionen von 20, 15 und schließlich von je 5 ml aufgefangen und titriert, bis die letzte Fraktion frei von Essigsäure ist. Im allgemeinen muß man 50 bis 80 ml Destillat sammeln, bis der Endpunkt erreicht ist. Dies entspricht einem Zeitaufwand von 50—80 min.

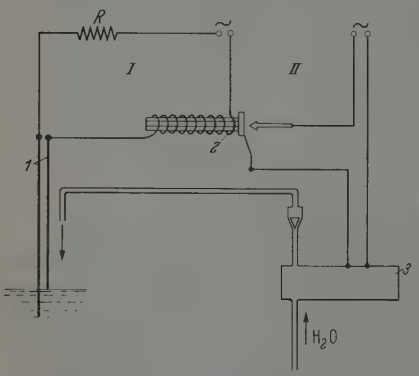


Abb. 1. Gerät zur automatischen Steuerung der Essigsäuredestillation

Erfahrungsgemäß stellt die *Destillation der Essigsäure* den mühsamsten Teil der Acetylbestimmung dar, der zudem ständig überwacht werden muß. Es ist daher wünschenswert, diesen Teil der Bestimmung zu automatisieren.

Zu diesem Zweck habe ich ein einfaches Schaltgerät gebaut und erprobt, das die Wasserzugabe bei der Destillation der Essigsäure automatisch regelt. Es ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das Gerät besteht a) aus 2 Elektroden (*1*), die im Destillationskolben untergebracht sind, b) aus

einem Relais (*2*), das die Schaltung vornimmt und c) aus einer elektrischen Pumpe (*3*), die Wasser aus einem Vorratsgefäß in den Destillationskolben pumpt.

Die Elektroden dienen als Signalgeber für das Relais. Eine Elektrode ist fix im Destillationskolben angebracht und taucht in die Lösung. Die 2. Elektrode kann in der Höhe so eingestellt werden, daß sie bei einem vorgewählten Volumen gerade die Oberfläche der Lösung berührt. Die Elektroden stehen mit dem Primärkreis (*I*) eines Relais in Verbindung.

Ist im Destillationskolben *mehr Lösung* vorhanden, als der eingestellten Niveauhöhe entspricht, so fließt *im Primarkreis Strom*. Dies bedingt, daß der Elektromagnet des Relais einen Federkontakt anzieht und damit den *Strom im Sekundärkreis* (*II*) des Relais *unterbricht*. Die im Sekundärkreis befindliche *Pumpe* wird dadurch *ausgeschaltet* und fördert *kein Wasser*.

Destilliert nun Wasser aus dem Destillationskolben ab, so wird schließlich der Punkt erreicht, wo die Niveauelektrode den Kontakt mit der Flüssigkeit verliert. Dies hat zur Folge, daß der *Primärkreis stromlos* wird. Dadurch schnellt der Federkontakt zurück und schließt den Sekundärkreis. Der *Strom im Sekundärkreis* setzt die Pumpe in Gang, die nun solange Wasser von einem Vorratsbehälter in den Destillationskolben pumpt, bis die Niveauelektrode wieder Kontakt erhält und die Pumpe ausschaltet. Damit in der Ruhestellung der Pumpe kein Wasser in den tiefer gelegenen Vorratsbehälter zurückfließen kann, ist in der Pumpleitung ein Glasventil angebracht.

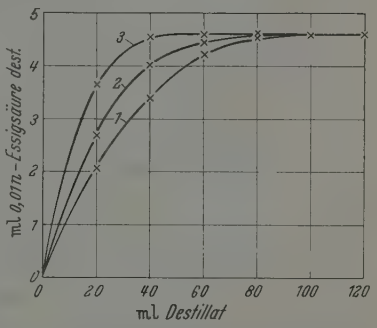


Abb. 2. Destillation von 4,6 ml 0,01 n Essigsäure aus schwefelsaurer Lösung (*1* aus 20 ml Lösung, 2 aus 10 ml Lösung, *3* aus 10 ml Lösung unter Zusatz von Natriumsulfat)

Anstelle einer Pumpe kann in den Sekundärkreis des Relais auch ein elektromagnetisches Sperrventil eingebaut werden, doch muß dann das Vorratsgefäß mit Wasser höher stehen als der Destillationskolben.

Für die praktische Anwendung dieser Automatik war noch notwendig, die optimale Höhe der Niveauelektrode zu ermitteln. Abb. 2 zeigt den Destillationsverlauf mit verschiedenen Elektrodeneinstellungen, die einem Volumen von 20 bzw. 10 ml entsprechen (mit 1 bzw. 2 bezeichnet).

Daraus geht hervor, daß die Destillationsdauer vom Volumen abhängt; die Destillationsdauer ist um so kürzer, je kleiner das Volumen ist, aus dem die Essigsäure abdestilliert wird. Der Einengung sind allerdings dadurch Grenzen gesetzt, daß bei sehr geringem Volumen Schwefel- oder Phosphorsäure (mechanisch) in das Destillat übergeht. Ich wählte als kleinstes Volumen 8 ml; hierbei war das Destillat stets schwefelsäurefrei, obwohl ich auf ein Temperaturbad (nach WIESENBERGER[4]) verzichtete und direkt mit der Gasflamme erhitzte.

In diesem Zusammenhange prüfte ich auch den Vorschlag von CONWAY[1], der beobachtete, daß Essigsäure in Anwesenheit von Salzen, insbesondere von Natriumsulfat schneller abdestillierte. Aus Abb. 2 (S. 33) geht hervor, daß eine Verkürzung der Destillationszeit eintritt.

Als nächstes untersuchte ich, inwieweit die Destillationszeit von der zu destillierenden Menge Essigsäure abhängt. Ich fand, daß Essigsäuremengen, wie sie bei Mikrobestimmungen in Frage kommen, stets quantitativ in 50—60 ml Destillat enthalten waren. Somit war es also möglich, auf die Sammlung einzelner Fraktionen zu verzichten und das gesamte Destillat auf einmal zu titrieren.

Fraglich war noch, welche Destillationsgeschwindigkeit eingehalten werden soll. Nach KUHN u. ROTH[3] soll je Minute 1 ml Destillat übergehen. Es zeigt sich, daß man unter den oben angegebenen Bedingungen der automatischen Destillation so stark anheizen kann, daß je Minute bis zu 2,5 ml Destillat anfallen, so daß zur Destillation etwa 20—30 min erforderlich sind.

Nachdem die automatische Destillation in hinreichender Weise gelöst war, beschäftigte ich mich auch mit der Verseifung der Acetylsubstanzen mit dem Ziel, zu einer rationelleren Arbeitsweise zu gelangen.

Bisher wurde die Apparatur zuerst mit aufsteigendem Kühler zur Verseifung benutzt und dann mit absteigendem Kühler zur Destillation der Essigsäure. Dadurch dauerte eine Acetylbestimmung etwa 2,5 Std. Es zeigte sich, daß man die Verseifung der Acetylsubstanz auch in einem Kjeldahlkolben, der mit einem kleinen Einhängekühler versehen ist, durchführen kann. Hierzu braucht man das vorhandene Aufschlußgestell nach KJELDAHL nur geringfügig zu modifizieren. Die eigentliche Acetylapparatur bleibt dann der Destillation vorbehalten.

Apparatur zur automatischen Destillation der Essigsäure

Es wird die Acetylapparatur nach KUHN u. ROTH[3] verwendet und gemäß Abb. 3 modifiziert.

Im N_2-Zuleitungsrohr des Schenkels 1 ist eine Elektrode in Form eines 1 mm starken Nickeldrahtes angebracht. An die Elektrode ist ein dünner Nickeldraht angelötet, der nach außen zu einer Schelle führt, die ihrerseits mit dem Primärkreis des Relais verbunden ist. Im Schenkel 2 der Apparatur befindet sich an Stelle des Schlifftrichters, durch den bisher manuell Wasser zugesetzt worden ist, ein T-Stück mit Schliff. Eine Abzweigung des T-Stückes steht mit der Wasserpumpe in Verbindung. In der 2. Abzweigung ist die Halterung der Niveauelektrode befestigt. Die Halterung besteht aus einem Gummistopfen, in dessen Bohrung eine zylinderische Schraubenmutter eingesetzt ist. In der Schraubenmutter befindet sich eine etwa 4 cm lange Gewindeschraube, an die die Niveauelektrode angelötet ist. Die Elektrode ist somit von außen in der Höhe verstellbar. Die Schraubmutter ist mit der 2. Buchse des Primärkreises verbunden.

Als Relais wurde ein Wechselstromrelais der Fa. P. Haack, Wien, benutzt, doch wurde die Austrittsspannung des Primärkreises durch eine Drosselspule weitgehend reduziert, um elektrolytische Nebenerscheinungen zu vermeiden. Außerdem wurde in den beiden Leitungen des Primärkreises je ein Kondensator geschaltet.

An die Buchsen des Sekundärkreises ist eine elektromagnetische Pumpe angeschlossen. Die Pumpe steht einerseits mit einem Wasser-Vorratsgefäß, andererseits

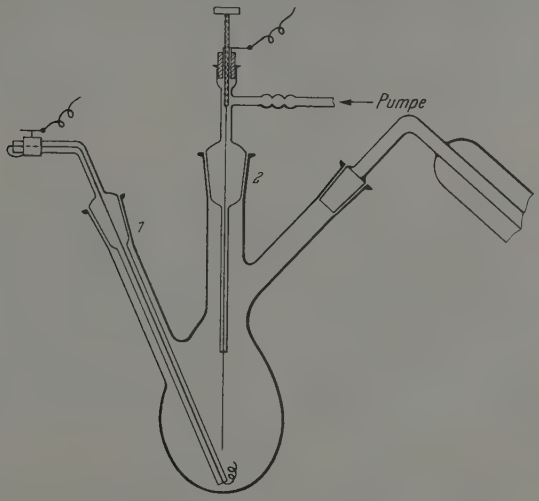


Abb. 3. Apparatur zur automatischen Destillation der Essigsäure

über ein Rückschlagventil mit der Acetylapparatur in Verbindung. Das Wasser im Vorratsgefäß soll etwa in gleicher Höhe mit der Flüssigkeit im Destillationskolben sein.

Apparatur zur Verseifung der Acetylsubstanz

Vom Veraschungsgestell nach KJELDAHL wird der Rauchabzug entfernt und statt dessen eine Schiene mit Federklemmen zur Halterung der Kolben montiert. In jeden Kolben ist ein kleiner Rückflußkühler eingehängt (vgl. Abb. 4).

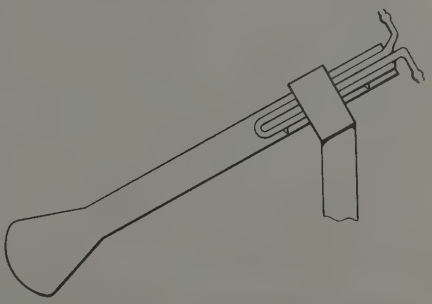


Abb. 4. Vorrichtung zur Verseifung der Acetylsubstanz

Durchführung der Acetylbestimmung

Es werden etwa 5 mg Substanz in den Aufschlußkolben eingewogen und wie üblich nach KUHN u. ROTH[3] mit Lauge verseift. Dann überführt man den Kolbeninhalt in die Destillationsapparatur, neutralisiert die alkalische Aufschlußlösung mit Schwefelsäure (1 : 2) und säuert mit 0,5 ml Schwefelsäure (1 : 2) an. Nach Zufügen von 5 ml 30%iger Natriumsulfatlösung leitet man Stickstoff (10 Blasen in 10 sec) durch die Lösung ein, schaltet das Relais ein und erhitzt den Destillationskolben mit kräftiger Flamme (Drahtnetz). Man sammelt 60 ml

Destillat, setzt 6 Tropfen 1%ige Phenolphthaleinlösung und einige Glaskügelchen zu und erhitzt mit einem Kühlzapfen (Kainz[2]) zum Sieden. Nach 20 sec spült man den Kühlzapfen kurz ab, titriert mit 0,01 n Lauge bis zur Rotfärbung, setzt 0,50 ml 0,01 n Salzsäure zu, kocht 20 sec ohne Kühlzapfen und titriert zu Ende. Der zuletzt ermittelte Wert wird der Berechnung zugrundegelegt. In gleicher Weise bestimmt man den Blindwert der Bestimmung, der praktisch gleich dem Leerwert des Indicators ist. Nach beendeter Destillation verbindet man das N_2-Einleitungsrohr mit der Wasserstrahlpumpe und saugt Wasser durch die Apparatur.

Zusammenfassung

Es wird eine elektrische Schaltvorrichtung angegeben, die eine automatische Destillation der Essigsäure bei der Acetylgruppenbestimmung ermöglicht, wobei das mit der Essigsäure abdestillierende Wasser automatisch ergänzt wird. Die Destillationsgeschwindigkeit der Essigsäure hängt vom Volumen der Destillationslösung ab. Durch Verkleinerung des Volumens und andere Maßnahmen kann die Destillationsdauer von bisher 50—80 min auf etwa 20—30 min verkürzt werden. Die Verseifung der Acetylgruppen wird in Kjeldahlkolben, die mit Einhängekühler versehen sind, durchgeführt, wodurch ohne besonderen apparativen Aufwand mehrere Aufschlüsse nebeneinander möglich sind.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, folgenden Herren zu danken: Herrn A. Haack, Wien, für das besondere Entgegenkommen bei der Konstruktion und Anfertigung der Apparatur, Herrn Dr. L. Hainberger (Rio de Janeiro) für wertvolle Hinweise bei der Testung der Apparatur und Herrn H. Bieler (II. Chem. Institut) für die sorgfältige Ausführung von Versuchen.

Literatur

[1] Conway, E. J., u. M. Downey: Biochemic. J. **47**, IV (1950); siehe auch Schöniger, W., H. Lieb u. M. G. El Din Ibrahim: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 96; vgl. diese Z. **143**, 367 (1954). – [2] Kainz, G.: Mikrochemie **35**, 89 (1950); vgl. diese Z. **132**, 186 (1951). — [3] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). — [4] Wiesenberger, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**, 51 (1948).

Univ.-Dozent Dr. G. Kainz, II. Chem. Inst. d. Universität, Wien 9, Währingerstr. 38 (Österreich)

Aus dem analytischen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Zur Papierchromatographie der kondensierten Phosphate

Von
Erich Heinerth

(Eingegangen am 21. Oktober 1958)

Die kondensierten Phosphate werden heute meist säulen-[1] oder papierchromatographisch voneinander getrennt und nebeneinander bestimmt, vor allem deshalb, weil sich die letztgenannte Methode auch bequem auf Handelsprodukte, wie z. B. Wasch- oder Reinigungsmittel, anwenden läßt. Für die Papierchromatographie der Phosphate hat sich die von J.-P. Ebel[2] zuerst vorgeschlagene Laufflüssigkeit (wäßrig-alkoholische, ein wenig Ammoniak enthaltende Lösung von Trichloressigsäure) durchgesetzt. Sowohl auf- wie absteigende und auch zweidimensionale Chromatographie sind empfohlen worden, doch ist die Methodik für den Erfolg offenbar nicht unbedingt wesentlich. Nach erfolgter chromatographischer Trennung werden die Phosphate meist durch die Erzeugung von Molybdänblau auf dem getrockneten Papierstreifen sichtbar gemacht und somit lokalisiert.

Zur quantitativen Bestimmung der getrennten Phosphate auf dem Papier sind indes sehr viele Wege vorgeschlagen worden, von denen einige erwähnt sein sollen: Ausschneiden der blauen Flecke mit anschließender Ammoniak-[4] oder Schwefelsäure[8]-Extraktion, Zerstörung des Papiers durch Veraschen[7], nasses Veraschen mit Schwefelsäure[5], mit Schwefelsäure-Überchlorsäure[3] und dergleichen.

Der Phosphatgehalt der Aufschlußlösungen wird immer auf spektrophotometrischem Wege ermittelt.

Schneller und bequemer lassen sich die chromatographisch getrennten Phosphate folgendermaßen bestimmen: Man schneidet die blauen Flecke aus, zerkleinert sie mit der Schere, zerstört sie durch Erwärmen mit 70%iger Überchlorsäure (was nur wenige Minuten in Anspruch nimmt) und bestimmt in der verdünnten und zur Hydrolyse der komplexen Phosphate aufgekochten überchlorsauren Lösung (die Erwärmung in der 70%igen Überchlorsäure ist zur Totalhydrolyse der kondensierten Phosphate ungenügend) nach Zusatz von Molybdat und Hydrazin spektrophotometrisch das Phosphat.

Es ist wichtig, daß man die Phosphate bei tunlichst tiefer Temperatur, z. B. bei 5° C, mit der Trichloressigsäure-Laufflüssigkeit trennt, da sonst die Hydrolyse[6] während des zweckmäßigerweise über Nacht erfolgenden Chromatographier-Vorganges der Phosphate die Resultate zu Ungunsten

z. B. der P_3- und P_2-Phosphate verfälscht. Wegen zu hoher Viscosität scheiden bei 5° C höhere Alkohole als Äthanol aus. Auch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die auf die Papierstreifen aufgetragenen Flecke nicht eintrocknen zu lassen, da dabei bereits partielle Hydrolyse eintreten kann, vor allem in Gegenwart von Erdalkalien. Die getrennten Phosphate erscheinen dann als Querstreifen, nicht als Flecken, doch ist dies für die Auswertung belanglos. Anwesende Syndets stören nicht, nur Seife muß kurz vor dem Ansetzen durch verdünnte Essigsäure zersetzt werden.

Im folgenden sei eine detaillierte Arbeitsvorschrift zur Trennung speziell der P_1—P_3-Phosphate gegeben:

Arbeitsvorschrift

1. Papiersorte. Whatman Nr. 1, Streifen von 30 cm Länge und 2,5 cm Breite. Das Papier wird nacheinander mit Salzsäure (1:1), dest. Wasser, 0,02 m ÄDTA-Lösung und dest. Wasser gewaschen. Nach der Waschung werden die Streifen an der Luft getrocknet.

2. Laufflüssigkeit. 80 ml Äthanol, 20 ml Wasser, 5 g Trichloressigsäure und 0,2—0,3 ml Ammoniak (22% NH_3).

3. Entwicklungsflüssigkeit. 4 g Ammoniummolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ und 5 g Ammoniumnitrat werden zu 100 ml Lösung gelöst. Die Lösung wird in 10 ml konz. Salpetersäure (D 1,40) eingegossen.

4. Reduktionsflüssigkeit. 150 g Natriumpyrosulfit, 5 g Natriumsulfit und 1 g Metol werden in 500 ml Wasser gelöst. Die Lösung muß filtriert werden.

Verfahren

1. Chromatographische Trennung. Die Einwaage und Auflösung der Analysensubstanz geschieht am besten in Standglasflaschen zu 100 ml, in die eine Tropfpipette mittels Schliff eingepaßt ist.

Eine 0,5 g P_2O_5 entsprechende Menge Substanz wird abgewogen und in ungefähr 100 ml Wasser gelöst. Die Menge der Substanz und des Wassers muß durch Wägung bekannt sein. Von dieser Lösung werden mit einer eingeschliffenen Tropfpipette 2—3 Tropfen im Gewicht von 30—40 mg (d. h. 150—200 μg P_2O_5) auf das untere Ende eines der Chromatographierstreifen gebracht und zwar 3 cm vom unteren Ende entfernt. Durch Rückwägung ermittelt man genau die auf das Papier gebrachte Menge der Lösung. Ohne zu trocknen wird der Chromatographierstreifen in das verschließbare Chromatographiergefäß gebracht. Das untere Ende des Chromatographierstreifens taucht in die Laufflüssigkeit (aufsteigende Chromatographie). Zweckmäßigerweise bereitet man einen Kontrollstreifen in der gleichen Weise vor. Das Chromatographiergefäß wird in einen Eisschrank verbracht, der auf +5° C gehalten wird. Nach 16 Std wird der Streifen dem Gefäß entnommen, mit einer Kunststoffklammer an einem horizontalen Glasstab festgeklammert und an der Luft getrocknet.

Der getrocknete Streifen wird mit der Molybdatlösung besprüht, über einer Heizplatte getrocknet und mit Reduktionslösung besprüht. Dadurch werden die Ortho-, Pyro- und Tripolyphosphatflecke sichtbar. Man schneidet sie mit einer Schere aus, zerteilt sie zu Schnitzeln und trägt sie in ein 100 ml-Becherglas ein, das mit 3 ml 70%iger Perchlorsäure beschickt wird. Man setzt ein Uhrglas auf und erhitzt auf einem Drahtnetz mit der Sparflamme eines Brenners. Die Lösung wird dunkel, beginnt aufzusieden und klärt sich innerhalb weniger Sekunden. Dies ist nur dann der Fall, wenn das naß zu veraschende Papier sehr geringe Molybdat-

mengen enthält. Man verdünnt mit rund 15 ml Wasser und kocht zur Hydrolyse der polymeren Phosphate auf. Man läßt die saure Lösung ungefähr 10 min auf einer Heizplatte sieden. Unterlassung führt zu Phosphatminderwerten.

2. Spektrophotometrische Ermittlung der getrennten Phosphate. Die überchlorsaure Lösung wird in einem 50 ml Maßkolben gespült. Dann gibt man 5 ml einer Lösung von Natriummolybdat zu (2,5 g $Na_2MoO_4 + 2\,H_2O$ werden auf 100 ml Lösung gelöst). Außerdem fügt man noch 2 ml einer Lösung von 1,5 g Hydrazinsulfat auf 1 l Wasser zu. Dann erwärmt man die Lösung 20—25 min im siedenden Wasserbad, läßt abkühlen, füllt auf 50 ml auf und bestimmt die Extinktion im Beckman-DU-Spektralphotometer. Aus einer Eichkurve entnimmt man die der Extinktion entsprechenden Mikrogramme P_2O_5. Die Eichkurve geht von 0—200 μg P_2O_5.

Es empfiehlt sich, Blindwerte für die jeweils verwandte Papiersorte und die Reagentien zu ermitteln.

Ergebnisse von Beleganalysen sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle. *Beleganalysen.* Gesamt-P_2O_5 = 100%.

angewandt			gefunden		
1—P_2O_5 %*	2—P_2O_5 %**	3—P_2O_5 %***	1—P_2O_5 %	2—P_2O_5 %	3—P_2O_5 %
—	53,7	46,3	—	53,3	46,7
			—	52,8	47,2
—	30,9	69,1	—	31,7	68,3
			—	31,9	68,1
—	76,5	23,5	—	75,6	24,4
			—	76,5	23,5
8,4	48,3	43,3	9,7	47,2	43,1
			10,3	47,2	42,5
31,8	35,2	33,0	32,8	34,4	32,8
			32,8	34,4	32,8

* Angewandt als KH_2PO_4 (Merck).

** Angewandt als 3 mal umkristallisiertes bei 600° C calciniertes 10-Hydrat.

*** Angewandt als 3 mal umkristallisiertes bei 500° C 6 Std getempertes 6-Hydrat.

Zusammenfassung

Es wird ein einfacher Weg zur spektrophotometrischen Erfassung papierchromatographisch getrennter kondensierter Phosphate durch Ausschneiden der Flecke und Oxydation des Papiers mittels konzentrierter Überchlorsäure beschrieben.

Literatur

[1] Busch, N., J.-P. Ebel u. M. Blanck: Bull. Soc. chim. France **1957**, 486. — [2] Ebel, J.-P.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 679; vgl. diese Z. **149**, 278 (1956). — [3] Eggleston, L. V., u. R. Hems: Biochemic. J. **52**, 156 (1952); vgl. diese Z. **144**, 79 (1955). — [4] Gerritsma, K. W., u. J. C. Frederiks: Chem. Weekbl. **51**, 197 (1955); vgl. diese Z. **149**, 287 (1956). — [5] Isherwood, F. A.: Brit. Med. Bull. **10**, 210 (1954). — [6] Karl-Kroupa, E.: Analyt. Chemistry **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371 (1957). — [7] Köberlin, W., u. H. Mair-Waldburg: Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **102**, 231 (1955); vgl. diese Z. **150**, 391 (1956). — [8] Pfrengle, O.: diese Z. **158**, 81 (1957).

Dr. E. Heinerth, Anal. Labor. d. Firma Henkel & Cie., Düsseldorf, Schließfach

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Gaschromatographie. *Die Dokumentation von Daten der Gaschromatographie* wird diskutiert. Ch. F. Spencer und J. F. Johnson[1] empfehlen hierfür Standard-IBM-Lochkarten. Auf den Karten lassen sich Säulentemperatur, Art der Säule, Siedepunkt, Name, Verteilungskoeffizient, Retentionsvolumen (Volumen/Gramm flüssige Phase) sowie relatives Retentionsvolumen mit Vergleichssubstanz unterbringen. Als Vergleichssubstanzen werden n-Paraffine vorgeschlagen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 893—894 (1958). Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). E. Bayer

Hochtemperatur-Gaschromatograph. S. Dal Nogare und L. W. Safranski[1] beschreiben eine Anordnung, mit welcher *gaschromatographische Trennungen bis 350° C* durchgeführt werden können. Zur Bereitung der stationären Phasen werden 20—30% Silicon-Hochvakuumfett (Dow-Corning) bzw. lineares Polyäthylen auf Kieselgur (Celite 545, 30—80 mesh, Johns-Manville) aufgebracht. Die stationären Phasen werden in Glassäulen (Borsilicatglas, 4—9 mm ∅, 0,6 m Länge) eingefüllt. Diese Trennsäulen werden zusammen mit dem Detektor in einem Stahlrohr (0,76 m × 6 cm) untergebracht, welches elektrisch beheizt wird. Die Heizung ist so angeordnet, daß in dem oberhalb der Säulen gelegenen Thermostatenteil, in dem der Detektor liegt, die Temperatur 10—100° C höher ist, als in der Säule. Dadurch wird die Möglichkeit von Kondensationen im Detektor vermindert. Als Detektor wird eine selbstgebaute Wärmeleitmeßkammer mit Platin-Hitzedrähten (0.05×63,5 mm) und Glasrohren benutzt. Dieser Detektor ist bis zu 450° C Betriebstemperatur benutzt worden. Die flüssigen Analysenproben werden mit einer Agla-Mikrometerspritze durch einen Neopren-Serumverschluß injiziert. Als Trägergas wird Helium verwendet. — Mit der beschriebenen Anordnung werden folgende Trennungen beschrieben: *Mono-, Di-, Tri-* und *Tetraäthylenglykol*, Säulentemperatur 172° C, Trägergasdurchfluß 20 ml/min; *Dimethyl-, Diäthyl-, Diallyl-, Dibutyl- und Diäthoxylester der Phthalsäure*, Säulentemperatur 206° C, Trägergasdurchfluß 124 ml/min; *Kohlenwasserstoffe von C_{14}—C_{20}*, Säulentemperatur 175° C, Trägergasdurchfluß 124 ml/min; *Kohlenwasserstoffe von C_{12}—C_{26}*, Säulentemperatur 226° C, Trägergasdurchfluß 40 ml/min; *Kohlenwasserstoffe von C_{12}—C_{36}*, Säulentemperatur 285° C, Trägergasdurchfluß 56 ml/min. Diese Trennungen sind mit Silicon-Hochvakuumfett auf Kieselgur als stationärer Phase durchgeführt worden. Mit Polyäthylen auf Kieselgur sind folgende Trennungen beschrieben: *Kohlenwasserstoffe von C_{10}—C_{18}*, Säulentemperatur 240° C, Trägergasdurchfluß 20 ml/min; *Dibutyl-, Dibutoxyäthyl- und Diäthylhexylester der Adipinsäure*, Säulentemperatur 250° C, Trägergasdurchfluß 70 ml/min; *Siliconöl DC 200*, Säulentemperatur 350° C, Trägergasdurchfluß 50 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 894—898 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). E. Bayer

Eine Apparatur zur gaschromatographischen Spurenanalyse (1—200 ppm) beschreiben C. E. Bennett, S. Dal Nogare, L. W. Safranski und C. D. Lewis[1]. Nach kurzer Diskussion der möglichen Detektoren werden Thermistoren als geeignetste und am besten zugängliche Detektoren für die Spurenanalyse befunden. Die benutzten Thermistoren (Typ A111 Victory Engineering Corp. Union N. J.,

2000 Ω) sind bis 150° C zu gebrauchen. Die im Verhältnis 25:75 auf Kieselgur (Celite 545, 80–100 mesh) aufgebrachten, flüssigen Phasen werden in Stahlrohre (6,3 mm ⌀, 1,2–1,8 m Länge) eingefüllt. Detektor und Säulen sind in einem Siedethermostaten untergebracht. — Mit dieser Anordnung sind analysierbar: 1 ppm *Isopropylalkohol in Benzol* (Säulentemperatur 64° C, Heliumdurchfluß 22 ml/min, flüssige Phase: Paraffinöl Nujol); 5–10 ppm *Benzol in Toluol* (Säulentemperatur 64° C, Heliumdurchfluß 62 ml/min, flüssige Phase: Tetraäthylenglykoldimethyläther); 40 ppm *Cyclohexanol in Toluol* (Säulentemperatur 155° C, Heliumdurchfluß 60 ml/min, flüssige Phase: Carbowax 1540: Sorbit 9,5:1); 2 ppm *Methanol in Wasser* (Säulentemperatur 80° C, Heliumdurchfluß 60 ml/min, flüssige Phase: Carbowax 400, die Trägersubstanz Kieselgur muß zur Erzielung symmetrischer Elutionskurven mit Salzsäure, Wasser und 1 m Natronlauge gewaschen werden); *Verunreinigungen in Toluol* (Säulentemperatur 78° C, Heliumdurchfluß 46 ml/min, flüssige Phase: Tetraäthylenglykoldimethyläther); *Verunreinigungen in Cyclohexan* (Säulentemperatur 64° C, Heliumdurchfluß 23 ml/min, flüssige Phase: Nujol). — Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Thermistors von dem Brückenstrom, der Temperatur und dem Trägergasdurchfluß wird untersucht.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 898–902 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA). E. Bayer

Papierchromatographie. *Den papierchromatographischen Kationentrennungsgang* nach F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und I. I. M. Elbeih[1] haben I. I. M. Elbeih und M. A. Abou-Elnaga[2] auf Li, Be, Ce, Ti, V, Mo, Th und U ausgedehnt und so vereinfacht, daß nur noch 6 Tropfen Analysenlösung zur vollständigen Analyse der Kationen benötigt werden. Ferner wird die Methode durch Verwendung zahlreicher spezifischer Nachweisreagentien empfindlicher gemacht. — *Ausführung.* Bei Abwesenheit störender Anionen werden 0,2 g Analysenpulver in 2 ml 2 n Salpetersäure gelöst. Chromat, Dichromat oder Permanganat reduziert man mit Wasserstoffperoxyd, dann wird vom unlöslichen Rückstand abzentrifugiert und das Filtrat mit Wasser bis zur Säurekonzentration 0,1 n verdünnt. Ein unlöslicher Rückstand wird mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und getrennt chromatographiert. Jeweils 2 Tr. der Analysenlösung werden auf 3 verschiedene Papierstreifen (40 × 10 cm) in 5 cm Abstand aufgetragen. Die 3 Doppelstreifen werden in je einer Kammer (50 × 25 × 15 cm) mit den Lösungsmitteln: 1. 50 ml n-Butanol + 50 ml 0,1 n Salpetersäure + 0,5 g Benzoylaceton, 2. 50 ml Collidin + 50 ml 0,4 n Salpetersäure, 3. 100 ml Dioxan + 1 ml konz. Salpetersäure + 1 g Phenazon + 2,5 ml Wasser entwickelt. Die Lösungsmittelfront hat die Wanderstrecke von 30 cm bei 1. nach 22 Std, bei 2. nach 44 Std und bei 3. nach 10 Std erreicht. Die Streifen werden mit heißer Luft getrocknet und halbiert Je ein Streifen von jedem Lösungsmittel wird mit einer Lösung von 1 g Kojisäure und 5 g 8-Hydroxychinolin in 1 l 60%igem Alkohol besprüht, getrocknet und im UV-Licht betrachtet, währenddem man mit Ammoniakdämpfen behandelt. Man markiert die Lage der Flecken und betrachtet dann noch bei Tageslicht, wobei zum Teil andere Färbungen sichtbar sind, was zur Identifizierung dienen kann (Tabelle im Original). Eine weitere Identifizierungsmöglichkeit ergibt sich durch die anschließende Behandlung mit Ammoniumsulfidlösung und schließlich durch Messung der R_f-Werte (Tabelle im Original). Die noch mehrdeutigen Flecken werden auf der zweiten Hälfte der auseinandergeschnittenen Doppelstreifen markiert und mit ausgewählten spezifischen Reagentien durch ein 6 × 0,5 cm großes Fenster eines vorgehaltenen Aluminiumbleches (30 × 15 cm) besprüht. — Die *störenden Anionen Tartrat, Oxalat, Formiat, Acetat, Citrat* sowie *Ammoniumionen* werden vor der Chromatographie (nach Prüfung auf Na) durch Erhitzen der festen Analysensubstanz mit Na_2CO_3

zur Rotglut entfernt. Die Schmelze wird in 2 n Salpetersäure gelöst, *Phosphat*, *Borat*, *Arsenit* und *Arsenat* werden an einem stark sauren H^+-Ionenaustauscher (H^+-Zeocarb 215, analog ist Levatit S 100) abgetrennt. Das Eluat mit 5 n Salzsäure wird eingedampft, mit Wasser bis zur Säurekonzentration 0,1 n verdünnt und wie beschrieben chromatographiert. — Zu beachten ist, daß diese Lösung stets 0,1 n sauer ist. Mit dem Kojisäure/Oxin-Reagens können noch 5 μg K erkannt werden. Die optimalen Kationenkonzentrationen liegen zwischen 100 und 10 μg. Die Lösungsmittelfront muß mindestens 30 cm wandern.

[1] J. chem. Soc. (London) **1951**, 466, 470; vgl. diese Z. **136**, 279 (1952). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 397—407 (1957). Univ. Cairo (Ägypten). B. Sansoni

Potentiometrie. *Die potentiometrische Titration von Cu, Pb und Cd* bei konstantem Strom an einer Halb-Konvektionsquecksilberelektrode haben N. Tanaka und Y. Sakuma[1] mit Na_2-ÄDTA in Acetatpufferlösung von p_H 4,2 oder 5,2 durchgeführt und dabei festgestellt, daß sich der geringe Ladungsstrom und die größere Empfindlichkeit dieser Elektrode gegenüber der Tropfelektrode bei der Titration sehr verdünnter Lösungen vorteilhaft auswirkt, daß die schlechtere Reproduzierbarkeit diesen Vorteil aber weitgehend eliminiert. Für Konzentrationen bis hinab zu $2 \cdot 10^{-5}$ m wird die früher angegebene Formel für die Auswertung der Titrationskurven[2] als zutreffend festgestellt.

[1] Jap. Analyst **7**, 223—228 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tôhoku Univ. (Japan). — [2] Tanaka, N., M. Kodama, M. Sasaki u. M. Sugino: Jap. Analyst **6**, 86 (1957); vgl. diese Z. **160**, 282 (1958). K. Cruse

Die theoretischen Grundlagen für die potentiometrische Endpunktsanzeige bei chelatometrischen Titrationen bringen Ch. N. Reilly und R. W. Schmid[1] in einer ersten Veröffentlichung. Der negative Logarithmus der Metallionenkonzentration (p_M) ändert sich bei diesen Titrationen genau so wie der p_H-Wert bei Säure-Basentitrationen. Es muß daher möglich sein, mit Chelatlösungen potentiometrisch zu titrieren, wenn man eine geeignete Elektrode hat. Als solche erweist sich metallisches Quecksilber. Das Potential der entstehenden Halbelektrode $Hg/HgY^{2-n}/MY^{2-n}/M^{z+}$ ist bei 25° C durch die Gleichung

$$E_{Hg} = E^{\circ}_{Hg} + 0{,}0296 \cdot \log \frac{[M^{+v}]\,[HgY^{2-n}] \cdot K_{MY}}{[MY^{v-n}] \cdot K_{HgY}}$$

gegeben. Damit die Konzentration an Quecksilber(II)-chelat konstant bleibt, gibt man einige Tropfen einer 10^{-2} bis 10^{-3} m Quecksilberchelatlösung hinzu. Grundsätzlich könnten auch andere Metalle als Elektroden verwendet werden, jedoch hat Quecksilber den Vorteil, daß der Vorgang reversibel ist, daß es eine hohe Wasserstoffüberspannung hat und daß sein Chelat sehr beständig ist, so daß auch Titrationen in saurer Lösung möglich sind. Nach obiger Gleichung kann die Elektrode auch zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten (K_{MY}) des Metallchelats dienen. — Halogenionen stören, wenn ihre Konzentration $> 10^{-6}$ m ist, da sich dann unlösliche Quecksilberhalogenide bilden. Sauerstoff stört in alkalischer Lösung; es muß dann unter Stickstoff titriert werden. Auch Redoxpotentiale, wie sie sich z. B. bei den ÄDTA-Komplexen des Eisens, Chroms und Vanadiums ausbilden, können stören.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 947—953 (1958). Univ. Chapel Hill, N.C. (USA).
G. Denk

In einer zweiten Arbeit bringen Ch. N. Reilly, R. W. Schmid und D. W. Lamson[1] Anwendungsbeispiele für die *potentiometrische Titration mit Äthylendiamintetraessigsäure unter Verwendung einer Quecksilberelektrode.* In 15—25 ml der Probelösung wird mit einer Pufferlösung der notwendige p_H-Wert eingestellt. Dann wird 1 Tr. 10^{-3} m Hg-ÄDTA-Lösung zugegeben und entweder mit 0,05 bis 0,005 m ÄDTA-Lösung titriert, oder mit einem Überschuß daran versetzt und mit einer geeigneten Metallsalzlösung zurücktitriert. In der folgenden Tabelle sind die Metalle, die mit einem Fehler von etwa $\pm 1\%$ titriert werden können, zusammengestellt.

Tabelle

Kationen	p_H	Puffer	Bemerkungen
Th, Hg, Bi	2	Salpetersäure oder Chloressigsäure	
Sc, Y, La, Selt. Erden, VO^{2+}, Mn^{2+}, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi	4—5,5	Essigsäure oder Hexamethylentetramin	
Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ni, Al, Ga, In, Zr, Hf, Th, Sc, Y, La, Selt. Erden, VO^{2+}, Mn^{2+}, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi	4—5,5	Essigsäure oder Hexamethylentetramin	Rücktitration mit eingestellter Cu-, Zn-, Cd-, Hg- oder Pb-Salzlösung; bei Cr muß vorher 10 min gekocht werden
Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Pb	8—10	Ammoniak, Triäthanolamin, Äthanolamin	Sr und Ba nur bei p_H 10; Ba muß unter N_2 titriert werden, Zusatz von 1 ml Hg-ÄDTA-Lösung. In und Pb werden durch Tartrat in Lösung gehalten
Cr^{3+}, Sc, Y, La, Seltene Erden, Hg, Bi, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Tl^{3+}	8—10	Ammoniak, Triäthanolamin, Äthanolamin	Rücktitration mit Zn-, Ca-, Mg-, Cu- oder Cd-Salzlösung. Sr und Ba bei p_H 10; Ba unter N_2. Bei Cr vorher 10 min kochen

[1] Analyt. Chemistry **30**, 953—957 (1958). G. Denk

Eine Elektrode zur Bestimmung des CO_2-Druckes beschreiben K. H. Gertz und H. H. Loeschke[1]. Eine Glaselektrode zur p_H-Messung wird mit einer Polyäthylenhülse von 10—20 μ Wandstärke so überzogen, daß nur ein capillarer Spalt zwischen Elektrode und Hülse bleibt, der mit 0,001 m $NaHCO_3$-Lösung gefüllt wird. Die Bezugselektrode steht in Kontakt mit der Hydrogencarbonatlösung. Bringt man dieses System in eine zu untersuchende Lösung wie z. B. Blut, so gleicht sich der CO_2-Druck zwischen der zu untersuchenden Lösung und dem Hydrogencarbonatpuffer aus, und zwar wegen der geringen Menge des letzteren nahezu ohne CO_2-Verlust. Da alle übrigen Größen im Hydrogencarbonatpuffer als konstant angesehen werden können, ist die p_H-Anzeige nur vom CO_2-Druck abhängig und kann zur Messung des CO_2-Drucks verwendet werden. Zur Prüfung der Anordnung wird die zu untersuchende Lösung mit Gasgemischen bekannter CO_2-Konzentration durchperlt. Die Meßgenauigkeit bei Vergleichsmessungen ist $\pm 0{,}01$ p_H-Einheiten, was im Bereich eines CO_2-Druckes von 40 Torr etwa ± 1 Torr CO_2-Druck entspricht.

Die Einstellzeit bis zur Endablesung beträgt je nach Membrandicke 8—15 min. Die Elektrode kann auch in der Gasphase verwendet werden.

[1] Naturwissenschaften **45**, 160—161 (1958). Physiol. Inst., Univ. Göttingen. H. WUNDERLICH

Polarographie. M. T. KELLEY und D. J. FISHER[1] berichten über eingehende Versuche zur *Verbesserung der Auflösung und Registrierung derivativer Polarogramme.* Zur Eliminierung der Oscillationen werden dabei Dioden oder T-Filter[2] verwendet und verschiedene der in der Literatur angegebenen Schaltungen erneut geprüft. Als beste Grundlage erweist sich nach wie vor diejenige von M. P. LEVEQUE und F. ROTH[3]. Vorzügliche Ergebnisse werden mit einem neuen Instrument erhalten (die Beschreibung soll im ISA-Journal veröffentlicht werden), in dem die Glättung und Differentiation von der Zelle über die Teile Verstärker, Diodenfilter, RC-Differentiator und Parallel-T-Filter vorgenommen und mit einem Schreiber hoher Impedanz registriert wird. In 0,1 n KCl-Lösung werden dann sogar Blei und Thallium im Gemisch von 1,5 und 5 μg/ml noch qualitativ als Spitzen erkannt, obwohl die Halbstufenpotentiale nur um 40 mV differieren.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 929—932 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] KELLEY, M. T., u. D. J. FISHER: Analyt. Chemistry **28**, 1130 (1956); vgl. diese Z. **156**, 39 (1957). — [3] J. Chim. physique **46**, 480 (1949). K. CRUSE

Tetraphenylstiboniumchlorid liefert nach M. SHINAGAWA, H. MATSUO und H. OKASHITA[1] bei der Polarographie in 0,1 n Kaliumchloridlösung ein Zweistufenpolarogramm mit $E_{1/2} = -0{,}72$ und $-1{,}11$ V. Im Konzentrationsbereich $5{,}76 \cdot 10^{-5}$ bis $5{,}76 \cdot 10^{-3}$ m ist die Höhe der ersten Stufe der Konzentration linear proportional. Die zweite Stufe, deren Höhe der Langmuir-Adsorptionsisotherme folgt, ist allein p_H-abhängig. Von Bi, Hg, Sb und Cd erweisen sich nur Bi und Hg amperometrisch mit dem Stiboniumchlorid bestimmbar. Der Fehler liegt bei $\pm$ 2—3%.

[1] Jap. Analyst **7**, 219—223 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Hiroshima (Japan). K. CRUSE

Massenspektrometrie. *Die Auswertung von massenspektrometrischen Matrizen* ist sehr zeitraubend. Um diese Arbeit abzukürzen, benutzt D. R. MCADAMS[1] IBM-Lochkarten. An den Zahlendrucker des Massenspektrometers wird ein Kartenlocher angeschlossen, der die erhaltenen Werte, z. B. auch die Kalibrierungen, in entsprechende Karten locht. Zur Berechnung werden die notwendigen Karten in eine IBM 650-Rechenmaschine gegeben. Durch die Eingabe entsprechender Lochkarten werden Störuntergrund, Empfindlichkeit usw. berücksichtigt. Die Arbeitszeiteinsparung ist beträchtlich. Bei einer Matrizengröße von 26×26 sind für die Berechnung an Stelle von bisher 30 Std nur noch knapp 2 Std notwendig. Die Rechenmaschine benötigt außerdem noch eine knappe Stunde.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 881—885 (1958). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La. (USA). J. RASCH

Die zur Berechnung massenspektrometrischer Analysen normalerweise benutzte inverse Matrize ist das schnellste Verfahren. Sie führt jedoch zu gewissen Fehlern, die in der Methode begründet sind. H. F. HOPP und R. WERTZLER[1] empfehlen statt dessen die sogenannte umgekehrte Dreiecksmatrize, bei der die auftretenden Fehler beträchtlich geringer sind. Die Standardabweichung beträgt nach der üblichen quadratischen inversen Matrix 0,346, nach der dreieckigen inversen

0,219. Die Rechnung selbst erfolgt mit Lochkarten auf einer IBM 650-Rechenmaschine. Zur Berechnung einer Analyse mit 21 Komponenten benötigt die Maschine 50 sec.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 877—879 (1958). Sinclair Res. Lab., Inc., Harvey, Ill. (USA). J. Rasch

Über neue o,o′-Dihydroxyazo-Indicatoren für ÄDTA-Titrationen berichten R. Belcher, R. A. Close und T. S. West[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. Das *Natriumsalz der 1-[1-Hydroxy-6-)(2-hydroxy-naphthylazo)-4-sulfo-2-phenyl-azo]-2-naphthol-6-sulfosäure (Palatine Chrome Black S)* eignet sich besser als alle bisher beschriebenen Indicatoren zur *Calciumbestimmung* bei hohen p_H-Werten. Auch in Gegenwart von Magnesium ist der Umschlag sehr gut zu erkennen. Der Indicator ist in alkalischer Lösung beständig und ist auch zur *Titration von Cadmium, Mangan, Nickel, Strontium und Zink* in alkalischer Lösung sowie von *Thorium* bei p_H 4 geeignet. Zur *Calcium-* und *Manganbestimmung* kann auch das *Na-Salz der4-Hydroxy-3,5-bis(-2-hydroxynaphthylazo)-benzolsulfosäure* herangezogen werden, das ebenfalls gut definierte Umschlagspunkte ergibt. *Eisen(II), Eisen(III), Calcium, Magnesium und Zink* lassen sich mit dem *Na-Salz der 3-(1,5-dihydroxy-2-naphthylazo)-4-hydroxybenzolsulfosäure (Chrome Fast Black PV)* als Indicator titrieren. Der Indicator „*Fast Sulphon Black F*" (Natriumsalz von 1-Hydroxy-8-(2-hydroxynaphthylazo)-2-(4-sulfonaphthylazo)3,6-naphthalindisulfosäure)[3] eignet sich für die direkte *Titration von Kupfer*. — Mehrere neue Indicatoren, die außerdem beschrieben sind, weisen keine Vorteile gegenüber den bisher bekannten Indicatoren auf.

[1] Chemist-Analyst **47**, 2—4 (1958). Univ. Birmingham (England). — [2] Belcher, R., R. A. Close u. T. S. West: Chemist-Analyst **46**, 86 (1957); vgl. diese Z. **164**, 427 (1958). — [3] Belcher, R., R. A. Close und T. S. West: Chem. and Ind. **1957**, 1647. H. Zimmer

Flavyliumperchlorat als analytisches Reagens. J. Bartos[1] stellt Flavyliumperchlorat durch Mischen von 6,2 ml Salicylaldehyd, 7 ml Acetophenon, 25 ml Essigsäure und 3 ml 70%iger Perchlorsäure her. Unter Umschütteln und Einhalten einer Temperatur von 20° C gibt man im Laufe von 2 Std 22 ml Essigsäureanhydrid zu. Nach Stehenlassen über Nacht zentrifugiert man, wäscht mit 15 ml Essigsäure und 2mal mit 10 ml Äther aus. Das im Vakuum getrocknete Präparat ergibt 3,8 g Flavyliumperchlorat, Fp 191° C. Als Reagens wird eine 0,25%ige essigsaure Lösung bereitet, die 2% Natriumacetat enthält. Das Reagens ist schwach blau gefärbt. Es ist für viele Substanzen (aliphatische Ketoverbindungen, cyclische Ketone, aromatische Aminoverbindungen und Phenole) ein außerordentlich empfindliches Nachweismittel. Von Malonsäure kann noch 1 μg nachgewiesen werden. Ähnliches gilt für substituierte aromatische Amine. Für 23 Verbindungen werden die aufgetretenen Färbungen und die kleinsten nachweisbaren Mengen angegeben. Zum Nachweis wird die Probe in 5 ml Essigsäure gelöst, mit 0,5 ml Reagens versetzt und im kochenden Wasserbad 30 min erwärmt. Alkohole, Glykole, Aldehyde, Zucker, Säuren, Ester, aliphatische Amine, Aminosäuren geben keine verwertbaren Färbungen.

[1] Pharmac. Weekbl. **93**, 594—596 (1958). B. Rossmann

In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Verwendung von 2,4,7-Trinitrofluorenon als Reagens zur Mikroschmelzpunktsanalyse[1] behandeln D. E. Laskowski und W. C. McCrone[2] die Identifizierung von Naphthol- und Benzolderivaten.

Für 14 Naphthol- und 11 Benzolderivate werden genaue Daten für die Schmelzpunkte der auftretenden Additionsverbindungen und Eutektica angegeben.

[1] Laskowski, D. E., D. G. Grabar u. W. C. McCrone: Analyt. Chemistry **25**, 1400 (1953); vgl. diese Z. **146**, 59 (1955). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 542—544, (1958). Inst. Technol. Chikago, Ill. (USA). H. Wunderlich

Eine vielstufige Gegenstromextraktionsapparatur mit einem Durchsatz von mehreren Litern je Stunde beschreiben R. Signer und E. Köhli[1]. Die Apparatur beruht auf der Anwendung des Prinzips der nebeneinanderliegenden kommunizierenden Kammern, in denen die nicht mischbaren Lösungsmittel ohne Emulgierung gerührt und gegeneinander bewegt werden[2]. Das Gerät besteht aus einer Trommel von 40 cm ∅ und 15 cm Länge, die um ihre horizontale Achse rotiert und durch parallele Trennwände senkrecht zur Achse in 30 Kammern unterteilt ist. Öffnungen von 0,8 cm ∅ in den Trennwänden gestatten den Durchtritt der übereinandergeschichteten Lösungsmittel von Kammer zu Kammer. Die Zu- und Ableitung erfolgt axial durch die Stirnwände der Trommel. Testversuche unter verschiedenen Bedingungen haben Anreicherungen ergeben, die etwa 15 theoretischen Kammern entsprechen.

[1] Chimia (Zürich) **12**, 83 (1958). Univ. Bern (Schweiz). — [2] Chimia **6**, 243 (1952); **10**, 95 (1956); Dechema-Monographien, Band 27, Frankfurt a. M., 1956.
H. Wunderlich

Ein Differentialthermoanalysegerät zur Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven beschreiben D. D. Williams, R. D. Barefoot und R. R. Miller[1]. Das Gerät, das nach einem Entwurf von W. Rosenhain[2] entwickelt worden ist, besteht aus einem 81 cm langen gut isolierten Metallrohr, dessen eines Ende geheizt wird, während das andere gekühlt wird. In dem so erhaltenen linearen Temperaturgefälle längs des Rohres wird die Probe durch einen Motor mit einer gewünschten konstanten Geschwindigkeit bewegt. Vorteile dieser Apparatur sind: Gleicher Temperaturgradient bei Erhitzung und Abkühlung der Probe, leichte Änderung des Temperaturgefälles durch Änderung der Kopftemperatur des Rohres und leichte Änderung der Aufheizgeschwindigkeit der Probe durch Ändern der Vorschubgeschwindigkeit. Enge Temperaturbereiche lassen sich erzeugen, wenn das kältere Rohrende ebenfalls geheizt wird.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 492—494 (1958). Nav. Res. Lab., Washington (USA). — [2] J. Inst. Metals **13**, 160 (1915). H. Wunderlich

---

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über eine schnelle und präzise C—H-Bestimmung im Makromaßstab berichten T. T. White, V. A. Campanile, E. J. Agazzi, L. D. TeSelle, P. C. Tait, F. R. Brooks und E. D. Peters[1]. Die Probe wird automatisch verbrannt. Zur Steuerung der Verbrennung dient ein Manometer, wie es F. O. Fischer[2] beschrieben hat. An Stelle eines beweglichen Brenners ist über der Probe eine feststehende elektrisch geheizte Spirale angebracht, die durch das Kontrollmanometer ein- bzw. ausgeschaltet wird. Um stärkeren Druckänderungen bei der Vergasung der Substanz wirksam zu begegnen, wird beim Ausschalten der Heizspirale — wenn also im Verbrennungsrohr Überdruck herrscht — ein Luftgebläse in Gang gesetzt, das das Verbrennungsrohr von außen kühlt. Damit bei der Verbrennung stets ein

Sauerstoffüberschuß herrscht, ist im Verbrennungsrohr ein zweites Einlaßrohr eingeschmolzen, das unmittelbar vor der CuO-Schicht endet und durch das zusätzlich Sauerstoff eingeblasen wird. Bei N-haltigen Substanzen wird zur Absorption der Stickstoffoxyde ein Mangandioxydrohr zwischen das H_2O- und CO_2-Absorptionsrohr geschaltet. Die Standardabweichung beträgt 0,03% C und 0,02% H. Eine Analyse dauert 20 min. — *Arbeitsweise.* Das mit CuO beschickte Verbrennungsrohr von 800 mm Länge und 19 mm Außendurchmesser wird auf 875° C erhitzt. Beim seitlichen Ansatz des Verbrennungsrohres wird Luft (150 ml/min), beim 2. Einlaßrohr Sauerstoff (100 ml/min) eingeleitet. Hierauf wird die Substanz (200 mg) automatisch verbrannt. Zur Verbrennung des Rückstandes leitet man 3,5 min Sauerstoff (150 ml/min) hindurch und spült schließlich 3,5 min mit Luft (250 ml/min) nach. Als Absorptionsmittel für Wasser dient Dehydrit. Um ein Zusammenbacken des Präparates zu vermeiden, wird 10% Talkum zugesetzt. Aus dem gleichen Grunde wird Natronasbest mit Kochsalz vermischt. — *Darstellung eines aktiven MnO_2-Präparates.* Man löst 60 Mangan(II)-sulfat in 1 l Wasser und säuert mit 2 ml konz. Schwefelsäure an. Dann löst man 36 g Kaliumpermanganat in 1,5 l Wasser und gießt dieses unter ständigem Rühren in die erste Lösung. Nachdem sich MnO_2 abgesetzt hat, dekantiert man ab. Der Niederschlag wird mit 1,5 l Wasser aufgeschlämmt, mit 15 ml 36 n Schwefelsäure versetzt und 20 min gekocht. Man gießt dann auf ein Filter und wäscht mit dest. Wasser nach. Das noch feuchte Filtergut wird auf eine Gummimatte gelegt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Hierauf zerkleinert man das MnO_2-Präparat und trocknet es vor Gebrauch bei 120° C.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 409—414 (1958). Shell Developmt. Co., Emeryville, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 827 (1949); vgl. diese Z. **130**, 447 (1949/50).

G. Kainz

Bestimmung von Stickstoff. R. F. Gómez Vigide[1] empfiehlt ein Schnellverfahren, bei dem die zu untersuchende Substanz nach Kjeldahl verascht und das entstandene Ammoniumion ohne vorhergehende Destillation nach dem Formaldehydverfahren titriert wird. Verf. zeigt, daß bei dem üblichen Kjeldahl-Aufschluß mit Selen oder Kupfer als Katalysatoren bei gewissen organischen Substanzen (Betain, Acetylcholin, Novocain usw.) außer Ammoniumion beträchtliche Mengen von sekundären oder tertiären Aminen entstehen, die mit Formaldehyd unvollständig oder gar nicht reagieren und dadurch große Analysenfehler (bis — 72,6%) verursachen. Richtige Resultate erhält man dagegen in allen Fällen mit HgO als Katalysator, wenn man außerdem K_2SO_4 zufügt und das Erhitzen auch nach dem Entfärben der Aufschlußlösung beträchtliche Zeit fortsetzt. Störungen beim Titrieren durch das Quecksilber werden durch Zugabe von Alkalibromid im Überschuß vermieden. 2—5 mg Stickstoff können auf diese Art in 15—20 min mit relativen Fehlern bestimmt werden, die meist unter 1% liegen. — *Ausführung.* Proben mit 2—5 mg Stickstoff werden in einem 250 ml-Rundkolben mit engem Hals mit 2 g K_2SO_4, 0,2 g HgO, 4 ml konz. Schwefelsäure und 2 Glasperlen zusammengegeben; die Mischung wird ungefähr 10 min über die vollständige Entfärbung hinaus in schwachem Sieden gehalten. Man läßt abkühlen und verdünnt mit 20 ml Wasser. Nach Zugabe von 4 ml 60%iger NaBr-Lösung und 2 Tr. Methylrotindicatorlösung wird die überschüssige Säure mit 40%iger Natronlauge unter Vermeidung eines Überschusses abgesättigt. Die noch saure Lösung wird zur Austreibung von CO_2 erhitzt. Nach Abkühlung werden 2 weitere Tr. Methylrotindicatorlösung hinzugegeben und die Neutralisation wird mit carbonatfreier 1 n Natronlauge vollendet. Man gibt dann 0,1 n Salzsäure bis gerade zur Rotfärbung und 0,02 n Natronlauge bis eben zur neuerlichen Gelbfärbung zu. Nach weiterem Zufügen von 8—10 ml

zuvor gegen Phenolphthalein neutralisiertem 18%igem Formol wird die freigemachte Säure mit carbonatfreier 0,02 n Natronlauge titriert, wobei man einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzugibt, nachdem die Lösung mit den ersten Laugetropfen gelb geworden ist.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 9—12 u. 8 (1958). Inst. Alonso Barba, Fak. Pharmazie, Santiago (Spanien). E. Förster

Bestimmung von Stickstoff und Halogenen sowie von Stickstoff, Schwefel und Halogenen in organischen Substanzen aus derselben Einwaage. P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova[1] haben ihr bereits wiederholt beschriebenes Verfahren[2] weiter vereinfacht. Jetzt wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen. Man füllt die Einwaage in ein Reagensglas, schüttet Mg-Pulver darüber, vermischt beides, bedeckt mit einer Lage Mg-Pulver und verdrängt die Luft aus dem Reagensglas durch Zusatz von 0,5—0,7 ml Äther, den man durch Eintauchen in Wasser von 40—50° C abdampft. Man setzt nochmals Äther zu und verdampft wieder. Dann wird das (mit Stopfen und Gasableitungsrohr verschlossene) Röhrchen 20—30 min mit einer Gasflamme oder im elektrischen Ofen auf 550—650° C erhitzt. Man zerstampft das abgekühlte Röhrchen im Porzellanmörser, bringt das Pulver in einen Destillationskolben, verdrängt die Luft durch CO_2, setzt 25—35 ml 40%ige Schwefelsäure bis zur völligen Auflösung des Magnesiums hinzu, fängt den Schwefelwasserstoff ab und bestimmt ihn jodometrisch. Die saure Lösung wird mit 15—20 ml 50%iger Kalilauge überneutralisiert, das Ammoniak in einen Auffangkolben mit 20 ml 0,1 n Kaliumbijodatlösung überdestilliert und der nicht neutralisierte Rest nach KJ-Zusatz mit $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt[3]. Man löst dann das $Mg(OH)_2$ im Destillationskolben in 40%iger Schwefelsäure, filtriert vom Unlöslichen ab und bestimmt die Halogene argentometrisch. Tabellen mit Beleganalysen weisen die Brauchbarkeit des Verfahrens nach, wobei die *gleichzeitige Bestimmung von N, Halogenen und S in Kohlen* sich als besonders einfach erweist.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 230—234 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Makarov-Schiffbau-Inst., Nikolajev. — [2] Fedoseev, P. N., u. N. P. Ivašova: Ž. anal. Chim. **7**, 112, 116 (1952); **11**, 233 (1956); vgl. diese Z. **138**, 67, 284 (1953); **155**, 289 (1957). — [3] Niederl, J. B., V. Niederl u. M. Eitingon: Mikrochem. **25**, 143 (1938).
A. v. Wilpert

Bestimmung von Schwefel. J. F. Alicino[1] bespricht in *einem Übersichtsbericht über die Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen* die oxydativen und reduktiven Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz sowie die Bestimmung der schwefelhaltigen Aufschlußprodukte (SO_3 bzw. H_2S). Darauf folgt eine Beschreibung der Methode von W. Schöniger[2], bei der die Probe in einem mit Sauerstoff gefüllten Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von Filterpapier verbrannt wird (30 Zitate).

[1] Microchemic. J. **2**, 83—90 (1958). Squibb Inst. Med. Res., New Brunswick (USA). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 869; vgl. diese Z. **154**, 158 (1957).
G. Kainz

P. N. Fedoseev[1] hat Versuche über die *Absorption der* bei der Verbrennung organischer schwefelhaltiger Substanzen entstehenden *Schwefeloxyde durch Silicate* ausgeführt und gefunden, daß Calcium-, Strontium- und Cadmiumsilicat die Schwefeloxyde bei 700—800° C quantitativ zurückhalten, wenn der Sauerstoffstrom nicht zu rasch ist. Die Versuche erstrecken sich auf die Silicate von Mg, Cd, Mn, Ba, Sr und Ca, die durch Vermischen einer 10%igen Wasserglaslösung mit den entsprechenden Salzen (keine Chloride), Umrühren, Absitzenlassen (30—40 min), Filtrieren und

Waschen bis zum Verschwinden der Cl^--Reaktion hergestellt wurden. Man glühte die Produkte anschließend 5—6 Std lang bei 700—800° C. Beim folgenden Aufbewahren erwiesen sich die Silicate von Mg, Ca, Sr und Cd als nicht hygroskopisch (10 g Silicat nahmen in 10—15 Tagen nur 0,02—0,03 g an Gewicht zu). Bei der Verbrennung der organischen Substanz füllt man das Verbrennungsrohr mit Silicat in mehreren Porzellanschiffchen (2—3 Stück von 7—8 cm Länge) hinter dem Schiffchen mit der Probe und erhitzt die Silicatschiffchen auf 700—800° C. Die Verbrennung wird in der üblichen Art durchgeführt. Die Quarzröhren werden durch die Silicate nicht korrodiert. Die Gewichtszunahme der Silicatschiffchen entspricht der Aufnahme der Schwefeloxyde als SO_3. Die Bestimmung von C, H und S erfolgt aus derselben Einwaage. CO_2 wird von den Silicaten nicht zurückgehalten, desgleichen nicht H_2O; NO_2 wird bei dieser Temperatur zu NO + O zersetzt. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms soll 100 ml/min nicht überschreiten.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 123—126 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Makarov-Inst. für Schiffsbau, Nikolajev. A. v. Wilpert

Eine spektrophotometrische Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen gründen C. Bergamini und M. Maltagliati[1] auf die Bildung von Methylenblau (Absorptionsmaxima bei 735 mμ und 660 mμ). — *Arbeitsweise.* In ein Pyrexrohr (0,6 cm innerer Durchm., 6 cm Länge, nicht unter 1,5 mm Wandstärke) gibt man 50 mg reines Natriummetall in kleinen Stücken, so daß der Boden 5 mm hoch bedeckt ist, fügt die zu prüfende Substanz (mit nicht mehr als 0,5 mg S) zu und überdeckt die Probe mit etwa 20 mg Natrium. Das Röhrchen wird schnell zugeschmolzen und 30 min in einem Metallrohr auf 700° C erhitzt. Zum Abkühlen kehrt man das Rohr um, nimmt dann das Pyrexröhrchen heraus, reinigt es außen, und gibt es in einen Kolben mit eingeschliffenem Hahntrichter nach Treadwell-Mayr von 500 ml Inhalt, der die Einführung der flüssigen Substanzen ohne Entweichen gebildeter Gase gestattet. Der Kolben ist vorher mit 10 ml reinstem Methanol, 60 ml 1%iger Zinkacetatlösung und etwa 350 ml dest. Wasser beschickt worden. Nach Einsaugen von 50 ml 5,5 n Salzsäure, die 20 mg p-Phenylendiamin oder eine äquivalente Menge des Chlorhydrats enthalten, wartet man mindestens 20 min, worauf man schnell 20 ml 0,02 m $FeCl_3$-Lösung (0,55 n an HCl) einfließen läßt und mit dest. Wasser auf 500 ml auffüllt. Die Extinktionsmessung erfolgt bei 735 und 660 mμ und zwar nicht vor 20 min und nicht später als 1 Std nach der Oxydation der Leukobase. Ausgewertet wird an Hand einer gleichartig gewonnenen Eichkurve. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 1—2%. Das Lambert-Beersche Gesetz wird in einem Konzentrationsbereich von 0,2—1 μg S/1 ml Lösung befolgt.

[1] Sperimentale, Sez. chim. biol. **6**, 65—71 (1956). Univ. Florenz (Italien) E. Förster

Zur Schnellbestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen haben I. Lysyj und J. E. Zarembo[1] die Mikromethode von W. Schöniger[2], die auf dem Makroverfahren von O. Mikl und J. Pech[3] aufbaut, etwas abgeändert. Die organische Substanz wird in einem Erlenmeyer-Kolben, der mit Sauerstoff gefüllt ist, unter Zusatz von Filterpapier verbrannt. Die entstehenden Schwefeloxyde (SO_2 und SO_3) werden in 6%igem Wasserstoffperoxyd absorbiert und zu Schwefelsäure oxydiert, die acidimetrisch erfaßt wird. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 99.83 ± 0,72%, die Standardabweichung 100,15 ± 0,57%. Bei Anwesenheit von anderen säurebildenden Elementen, wie N, Halogenen und P erfolgt die Bestimmung der Schwefelsäure gravimetrisch. — *Arbeitsweise.* In den Schliffstopfen eines 500 ml-Erlenmeyer-Kolbens ist eine Platinspirale eingeschmolzen, die bis in die Mitte des Kolbens ragt. Die eingewogene Probe, die 5—10 mg Schwefel enthalten soll, wird

in einen Filterpapierstreifen eingewickelt oder in eine Gelatinekapsel gebracht und in die Platinspirale gegeben, an die man noch einen 6 cm langen Papierstreifen zur Zündung der Probe befestigt. In den Erlenmeyer-Kolben kommen 50 ml 6%ige Wasserstoffperoxydlösung und 2 Tr. Methylrotindicatorlösung und solange 0,02 n Natronlauge, bis der Indicator auf Gelb umschlägt. Man spült den Kolben 1 min mit Sauerstoff, entzündet den Papierstreifen und verschließt den Kolben. Zur Absorption der Dämpfe wird einige Minuten geschüttelt, dann fügt man 300 ml Wasser hinzu und schüttelt noch 1 min. Nach Abspülen der Platinspirale engt man auf 50 ml ein, kühlt ab, setzt 2 Tr. Methylrotlösung hinzu und titriert mit 0,02 n Natronlauge auf Gelb. In gleicher Weise wird der Blindwert des Filterpapiers bzw. der Gelatinekapsel bestimmt. Bei Anwesenheit von anderen säurebildenden Elementen wird die eingeengte Lösung in einen 250 ml-Becher gebracht, mit 3 ml 0,1 n Salzsäure angesäuert und mit 2—3 ml 10%iger Bariumchloridlösung tropfenweise gefällt. Nach 2 Std Stehen wird filtriert, 6mal mit je 25 ml verd. Salzsäure (1 : 300) nachgewaschen, bei 110° C getrocknet und gewogen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 428—430 (1958). Food Machinery & Chem. Corp., Princeton, N. J. (USA). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). — [3] Chem. Listy **46**, 382 (1952); vgl. diese Z. **139**, 136 (1953). G. Kainz

Über die Mikroanalyse von organischen Fluorverbindungen referiert T. S. Ma[1]. Es werden zunächst die qualitativen Nachweismethoden erwähnt. Hierauf folgen die Bestimmungsmethoden von C, H, N, O, Halogenen und Metallen in organischen Fluorverbindungen (55 Literaturzitate).

[1] Microchemic. J. **2**, 91—104 (1958). Brooklyn College, New York (USA). G. Kainz

---

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zur papierchromatographischen Trennung kondensierter Phosphate in Zusätzen zu Lebensmitteln empfehlen J. Schormüller und G. Würdig[1] die Methode der Ringpapierchromatographie in der früher beschriebenen Art[2]. Als Lösungsmittel werden die in Tab. 1 zusammengestellten, bereits von Ebel u. Mitarb., Grunze und Thilo sowie Gassner[3] empfohlenen Gemische angewendet.

Tabelle 1

Gemischanteile	Lösungsmittelgemisch		
	I	II	III
Trichloressigsäure . . . . . g	5	5	—
Isopropanol . . . . . ml	75	80	—
Wasser . . . . . ml	24	39	38
NH_3-Lösung (25%ig) . . . . . ml	0,3	0,3	1
0,1 m Na_2 ÄDTA-Lösung . . . ml	1	1	1
Äthylenglykolmonomethyläther . ml	—	40	—
Isobutanol . . . . . ml	—	—	30
Äthanol abs. . . . . ml	—	—	30

Tab. 2 enthält die gefundenen R_f- und P_k-Werte (vgl.[3]).

Tabelle 2

Phosphat	Lösungsm. I		Lösungsm. II		Lösungsm. III	
	R_f	P_k	R_f	P_k	R_f	P_k
Mono	0,67	100	0,77	100	0,37	100
Di	0,43	64	0,60	78	0,29	79
Tri	0,30	45	0,51	66		
Tetra	0,20	30	0,44	57		
Penta	0,14	21	0,38	49		
Hexa	0,09	14	0,32	42		
Hepta			0,27	35		
Trimeta (Cyclotri)	0,21	31	0,39	51	0,44	119
Tetrameta (Cyclotetra)	0,10	15	0,28	36	0,39	106

Die nach dieser Methode erhaltenen R_f-Werte sind verschieden von denen, die die Methode der aufsteigenden Chromatographie liefert; die Gangulische Beziehung[4] $(R_{f\,circ})^2 = R_{f\,lin}$ ist auch nicht annähernd erfüllt. Dagegen ist die Thilo-Grunzsche lineare Abhängigkeit des $\log P_k$ vom Kondensationsgrad erfüllt, jedoch ist die Neigung der Funktionsgeraden zur Abszisse wesentlich geringer als bei der aufsteigenden Chromatographie. — Auch die in den Lebensmittelzusätzen enthaltenen Kohlenhydrate werden rundpapierchromatographisch nachgewiesen, und zwar nach der von den Autoren früher[2] angegebenen Methode. Die festgestellten P_k-Werte in Aceton-Trichloressigsäure sind: *Glucose*: 100, *Fructose*: 111, *Galaktose* 96, *Saccharose*: 89, *Maltose* 69, *Lactose*: 58. — Die Methode wird auch auf die Untersuchung von Fleischwaren angewandt, es wird jedoch an die von anderer Seite festgestellten Schwierigkeiten erinnert[5].

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u.-Forsch. **107**, 415—422 (1958) Techn. Univ. Berlin. — [2] Schormüller, J., u. G. Würdig: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 397 (1957); vgl. diese Z. **160**, 386 (1958). — [3] Vgl. diese Z. **149**, 278 ff. (1956); **160**, 293 (1958). — [4] Ganguli, N.C.: Anal. chim. Acta **12**, 335 (1955); vgl. diese Z. **149**, 119 (1956). — [5] Vorträge anläßlich des Symposions über kondensierte Phosphate in Lebensmitteln, Mainz, April 1957 (Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer).

W. Dewald

Beim qualitativen Nachweis der Aminosäuren im frischen und gärenden Most trennen K. Hennig und P. Venter[1] dadurch von den störenden Kohlenhydraten, Eiweiß- und Mineralstoffen ab, daß sie im ersten Arbeitsgang elektrophoretisch arbeiten. Dabei bleiben die störenden Bestandteile am Startpunkt liegen. — Eine Menge des zu untersuchenden Mostes, die etwa 0,05 mg Aminosäuren entspricht, wird auf Papier Schl. & Sch. Nr. 2043 b Mgl (Größe 30 × 40 cm) punktförmig aufgetragen. Dann wird die Substanz 2 Std lang der Elektrophorese nach Th. Wieland und G. Pfleiderer[2] unterworfen (Laufmittel: Ameisensäure/Eisessig/Wasser vom p_H-Wert 1,9, 1600—1800 V, Temp. —2° C). Nach 10 min langem Trocknen bei 90° C wird in der zweiten Richtung mit Phenol/Wasser (7:3) aufsteigend chromatographiert. Zum Entwickeln wird Ninhydrinlösung benutzt.

[1] Naturwissenschaften **45**, 130 (1958). Lehr- u. Forsch.-Anst. f. Wein-, Obst- u. Gartenbau, Geisenheim i. Rhg. — [2] Angew. Chem. **67**, 257 (1955); **69**, 199 (1957); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956); **159**, 52 (1957/58).

L. Acker

Die Aldehydbestimmung in Wein über die Bisulfitverbindung haben E. Kiel-höfer und H. Aumann[1] studiert und sind nach eingehender Prüfung der einzelnen Schritte zu folgender *Arbeitsvorschrift* gelangt. Die Vorlage der Apparatur von Lieb und Zacherl wird mit 15 ml Phosphatpuffer (p_H 7) und 2 ml Hydrogensulfitlösung (18,9 g wasserfr. Natriumsulfit + 150 ml 1 n Schwefelsäure auf 1 Liter) beschickt. Man pipettiert 10—20 ml Wein und 2 ml 5%ige Phosphorsäure in den Kochkolben, schließt diesen an, leitet dann einen mäßigen Luftstrom (am besten unter Verwendung einer Membranpumpe) ein, erhitzt den Kolbeninhalt vorsichtig und erhält im schwachen Sieden. Nach 15 min ist die Destillation beendet. Die Vorlage wird tropfenweise mit 1 ml 10%iger Salzsäure und nach Zugabe von 1 ml 1%iger Stärkelösung mit 0,1 n Jodlösung bis zur intensiven Blaufärbung ($^1/_2$ min) versetzt. Dann wird mit 0,01 n Thiosulfatlösung entfärbt, in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und 0,01 n Jodlösung bis zur Blaufärbung vorsichtig zugesetzt. Hierauf gibt man etwa 1 g Natriumhydrogencarbonat zu und titriert die entfärbte Lösung nach kräftigem Schütteln mit 0,1 n Jodlösung aus einer Mikrobürette bis zum Erreichen der gleichen Blaufärbung, die mindestens $^1/_2$ min bestehen bleiben muß; 1 ml 0,01 n Jodlösung ≙ 0,22 mg Acetaldehyd. Zur Bestimmung des Blindwertes wird nach Beendigung der Destillation eine neue Vorlage angeschlossen und eine zweite Destillation unter den gleichen Bedingungen mit anschließender Titration durchgeführt.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 406—413 (1958). Weinforsch.-Inst. Trier. L. Acker

Bei der potentiometrischen Titration des Gesamtsäuregehaltes von Weinen und Likören gehen T. Salo, R. J. Peltonen und B. Ståhlström[1] folgendermaßen vor, nachdem sie den Einfluß von Kohlensäure, Alkohol und Zucker studiert haben: 25 ml Wein werden in einem 200 ml-Becherglas mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. Bei ständiger Bewegung der Lösung mittels Magnetrührer und unter laufender p_H-Messung läßt man aus der Bürette 0,1 n Natronlauge bis zum Erreichen von p_H 5,50 in 3 ml-Portionen, bis zu p_H 6,50 in 0,2 ml-Portionen zulaufen, dann wird mit 0,1 ml-Portionen gearbeitet, bis der Äquivalenzpunkt bei p_H 7,00 überschritten ist. Schaumweine müssen nach Zugabe von 25 ml Wasser zur Entfernung der Kohlensäure 30 min am Rückflußkühler erhitzt werden. Bei Likören verfährt man wie bei Weinen, wobei zu beachten ist, daß zu beiden Seiten des Äquivalenzpunktes der p_H-Wert erst 60 sec nach erfolgter Alkalizugabe gemessen wird. Vergleiche mit der bisher üblichen Indicatormethode (Lackmus) ergeben insbesondere bei Likören mitunter beträchtliche Abweichungen, die darauf zurückgeführt werden, daß Lackmus als Indicator in alkoholhaltigen Lösungen nicht geeignet ist.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 401—406 (1958). Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland). L. Acker

Für den elektronenmikroskopischen Nachweis der Fettkügelchenhüllen der Milch haben E. Knoop, A. Wortmann und A.-M. Knoop[1] die in der medizinischen Biologie angewendete und weiterentwickelte Methode zur Herstellung von Dünnstschnitten für die elektronenmikroskopische Beobachtung nutzbar gemacht. Das Präparat wird mit einer OsO_4-Lösung fixiert. Dadurch treten diejenigen Substanzen stärker hervor, die mit OsO_4 reagieren, in diesem Falle Butterfett und Phosphatide. — *Ausführung.* 2 g Rahm mit einem Fettgehalt von 20—30% werden tropfenweise mit 30 ml OsO_4-Lösung (0,3 g OsO_4 entsprechend) versetzt. Man läßt in einer Stöpselflasche über Nacht stehen. Die fixierten Fettkügelchen werden durch Zentrifugieren (2000 U/min) sedimentiert, mit Tyrode's Lösung, darauf mit 30%igem und schließlich mit 90%igem Alkohol gewaschen und zweimal mit Methacrylatgemischen einschließlich des Härters behandelt. Nach jeder Einzelbehandlung

wird der Niederschlag abzentrifugiert. Dann wird 1 μl der fixierten Substanz mit einem Platindraht in eine Gelatinekapsel eingetragen, die mit Methacrylatgemisch gefüllt ist. Die Kapseln werden dann bei 45° C innerhalb von 2 Tagen fest. Nach Entfernen der Gelatinehüllen werden mit Hilfe eines Ultramikrotoms Schnitte bis zu einer Dicke von 20—30 mμ hergestellt, die auf einer Kupferblende aufgefangen werden. Diese Schnitte werden dann in den Strahlengang eines Elektronenmikroskops gebracht. (Zahlreiche Aufnahmen im Original.)

[1] Milchwissenschaft **13**, 154—159 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtsch., Univ. Kiel. L. Acker

Die Anwendung mikroskopischer Methoden bei der Untersuchung von Milchpulver beschreibt N. King[1]. Die Betrachtung im polarisierten Licht informiert über die Anwesenheit von α-Lactosehydrat. Die Beobachtung im Auflicht kann eine Entemulgierung des Fettes aufzeigen. Noch besser aber kann die Fluorescenzmikroskopie bei Anwendung von fluorescierenden Farbstoffen (Phosphin für Fett, basisches Fuchsin für Eiweiß) Aufschluß geben über die Verteilung des Fettes innerhalb des Erzeugnisses und läßt damit fehlerhafte Herstellungs- oder Lagerweise erkennen.

[1] Fette u. Seifen **60**, 299—300 (1958). Dairy Res. Section, CSIRO., Melbourne (Australien). L. Acker

Zur Calciumbestimmung in Fleisch und Knochenmehl verwenden M. Lapidus und E. F. Mellon[1] die Titration mit ÄDTA-Lösung und als Indicator „CalVer II" (der Firma Hach Chem. Co., Ames, Iowa, USA) (Farbumschlag von Rosa über Purpur nach Blau bei p_H 12,5). Zur Entfernung des störenden Phosphats benutzen die Verff. einen Ionenaustauscher. — *Ausführung.* Man extrahiert 200 g Fleisch bzw. Knochenmehl 20 Std im Soxhletapparat mit Äther, trocknet 48 Std an der Luft und mahlt auf eine Feinheit von 60 mesh. 1 g der gesiebten Probe wird in einem 100 ml-Kjeldahl-Kolben mit 25 ml konz. Salpetersäure bis zum Auftreten brauner Dämpfe erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ml 72%ige Perchlorsäure zu und erhitzt zum Rauchen bzw. bis die Lösung klar ist. Dann bringt man alles in einen 50 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. 1—5 ml dieser Lösung werden über eine Austauschersäule mit Amberlite IRA-400 in der Acetatform mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min geschickt. Die Säule wird mit 100 ml dest. Wasser nachgewaschen, das Eluat (75—100 ml) mit 2 ml 10%iger Kaliumcyanidlösung und bis zum Erreichen von p_H 12,5 mit 10%iger Kalilauge versetzt. Man fügt 200 mg CalVer II-Indicator zu und titriert mit eingestellter 1%iger Dinatrium-ÄDTA-Lösung (mit KOH auf p_H 12,0 gebracht) bis zum Farbumschlag.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 411—413 (1958). East. region. Res. Lab., Philadelphia, Pa. (USA). Klaus Brodersen

Vitamine. *Zur quantitativen Bestimmung von Thiaminpyrophosphat mittels Apocarboxylase und Alkoholdehydrogenase* verfährt Y. Kaziro[1] im wesentlichen nach H. Holzer[2]. Dabei wird nicht wie sonst üblich CO_2, sondern der gebildete Aldehyd bestimmt. Dieser wird in Gegenwart von reduziertem Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) und Mg-Ionen durch Alkoholdehydrogenase reduziert, wobei die Menge des vorhandenen Acetaldehyds am Verschwinden des DPNH durch spektrophotometrische Messung bei 340 mμ ermittelt wird. Die Reinigung der Carboxylase erfolgt nach der Methode von D. E. Green, D. Herbert und V. Subrahmanyan[3], die etwas modifiziert worden ist. Während der Reinigung wird die Enzymaktivität spektrophotometrisch im wesentlichen nach der Methode von Holzer[2] verfolgt. Die Darstellung des Apoenzyms erfolgt nach D. E. Green, D. Herbert und V. Subrahmanyan[3]. Die Alkoholdehydrogenase wird aus Bäckerhefe nach dem Verfahren von

E. RACKER[4] gewonnen. Nach diesem Verfahren können 5—60 mμg Thiaminpyrophosphat bestimmt werden. Nebenreaktionen sind nicht zu befürchten. Die Gegenwart von Glucose, Lactat, Ribose-5-phosphat und Ketoglutarat stören nicht. Thiamin übt keinen stimulierenden Effekt aus.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **44**, 827—838 (1957). Fac. Med., Univ. Tokyo (Japan). — [2] 4. Colloquium, Gesellsch. physiol. Chemie S. 89—114. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [3] J. biol. Chemistry **138**, 327 (1941). — [4] J. biol. Chemistry **184**, 313 (1950). L. ACKER

Die chromatographische Trennung von α-, β-, γ- und δ-Tocopherol nehmen A. MARIANI und C. VICARI[1] nach Kupplung mit diazotiertem o-Dianisidin vor. α-Tocopherol kuppelt nicht. Die bisher auch bei β-Tocopherol beobachtete ungenügende Kupplung läßt sich beim Arbeiten in deutlich alkalischem Milieu ($p_H \sim 11$) quantitativ durchführen. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probenmenge, die einige Milligramme aller Tocopherole außer α-Tocopherol enthält (Verff. haben Weizenkeimöl genommen) wird in einem 50 ml-Reagensglas in 3 ml absol. Alkohol gelöst. Man fügt 7,5 ml 2%ige Na_2CO_3-Lösung und schließlich 1 ml diazotierte o-Dianisidinlösung hinzu. Nach 5 min langem Stehen bei Zimmertemperatur versetzt man mit 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat und extrahiert den Farbstoff durch Ausschütteln mit Petroläther (Kp 40—70° C). Die gesammelten Petrolätherauszüge werden mit Wasser zur Entfernung des Alkohols gewaschen und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Zur Chromatographie dient ein Glasrohr von 200×14 mm mit 12 g Aluminiumoxyd nach Brockmann (aktiviert durch Erhitzen auf 500° C, anschließend eingestellt auf 6% Wasser). Man gibt die Petrolätherlösung der Farbstoffe auf diese Säule und entwickelt mit Petroläther, wobei sich zwei Zonen bilden, nämlich eine blauviolette Zone am Ausgangspunkt und eine rotbraune, die mit dem Petroläther wandert und dabei einen schwächeren Ring von gleicher Farbe hinter sich läßt. Wenn sich die erste Zone im Eluat gesammelt hat, wird der zweite Ring mit 1% Äther enthaltendem Petroläther ausgewaschen. Zur Elution der dritten Zone muß man den Anteil an Äther auf 20% erhöhen. Die drei Fraktionen werden nach Eindampfen und Wiederaufnehmen in Petroläther der spektrophotometrischen Analyse im Bereich von 320—600 mμ unterworfen. Die drei Kurven werden mit den Ordinaten E_λ/E_{max} (also unabhängig von der Konzentration) aufgetragen. Die rotbraunen Zonen haben praktisch die gleichen Absorptionskurven mit zwei Maxima bei 387—500 mμ, während die violette Zone bei 405 und 510 mμ maximal absorbiert. Die am raschesten wandernde Zone wird dem γ-Tocopherol zugeordnet, dann folgt das β-Tocopherol und schließlich δ-Tocopherol.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 120—125 (1958). Istituto Superiore di Sanità, Rom (Italien). L. ACKER

Die Bestimmung von Naphtholgelb und anderen gelben Farbstoffen in Senf beschreibt P. PH. LEGRAND[1]. Bei stark gefärbten Erzeugnissen kann die wäßrige Aufschlämmung unmittelbar verwendet werden. Bei mittlerer Färbung ist eine Extraktion mit Amylalkohol aus saurer Lösung angebracht, bei schwach gefärbten Senfen ist eine säulenchromatographische Trennung erforderlich. Bei den Senfen starker oder mittlerer Färbung wird papierchromatographisch nach I. S.-L. RUIZ[2] oder papierelektrophoretisch vorgegangen. Zur Unterscheidung des Naphtholgelbs ist die Betrachtung im UV-Licht erforderlich, weil bei Anwesenheit von Curcuma dessen Farbstoffe stören. Für die säulenchromatographische Abtrennung dient Al_2O_3 als Adsorptionsmittel. Das Vorgehen wird im einzelnen sehr ausführlich beschrieben.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 5—18 (1958). — [2] Ann. Falsificat. Fraudes **49**, 315 (1956); vgl. diese Z. **156**, 449 (1957). L. ACKER

Nachweis und Bestimmung der Spritzmittelrückstände als Aufgabe der Lebensmittelkontrolle erörtert J. EICHENBERGER[1] unter besonderer Berücksichtigung der biologischen Testmethoden, die den chemischen oder physikalisch-chemischen Methoden vorzuziehen sind. Bei der Behandlung von Rückstandsfragen in Zusammenhang mit der Marktkontrolle ist der biologische Test in Kombination mit der papierchromatographischen Trennung die leistungsfähigste Methode, die nur in gewissen Fällen durch chemische oder biochemische Verfahren unterstützt werden muß. Der Nachteil des Bioassays liegt in der Unspezifität, der Vorteil in der schnellen und relativ leichten Durchführbarkeit. Zu einer genügend gesicherten Identifizierung sollte die biologische Wirkung des Extrakts an mindestens 2 verschiedenartigen Testtieren geprüft werden. Der Verf. wendet bei der Marktkontrolle einen Lichtreiztest mit Larven von Aedes aegypti an. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Gewinnung des Extrakts wäscht man z. B. je 100 g Kirschen 5 min mit 50 ml Aceton. Der erhaltene Extrakt wird 200 mal mit Wasser verdünnt, aliquote Teile werden in runde Glasschalen (Durchmesser 80 mm, Randhöhe 50 mm) gefüllt und darin 20—30 Stück 24 Std alte Larven von Aedes aegypti ausgesetzt. Darüber wird ein an eine Dunkelkammer erinnerndes Beobachtungsgerät gestülpt. Dieses Gerät stellt eine Röhre mit 2 einander diametral gegenüberliegenden Lichtquellen dar. Die vergifteten Tiere reagieren auf Licht nicht mehr mit einer Fluchtreaktion. Durch abwechselndes Einschalten der Lichtquellen wird die Reaktionsfähigkeit der Tiere geprüft. Bestimmt wird die Halbwertzeit T 50, d. h. diejenige Zeit, in der 50% der Tiere vergiftet worden sind. Beim quantitativen Test werden für Vergleichskonzentrationen — erhalten durch Extraktion von mit bestimmten Wirkstoffmengen behandelten Kontrollproben — ebenfalls die Halbwertszeiten ermittelt. Für jede Konzentration werden 4—6 Schalen ausgetestet. Auf diese Weise lassen sich verschiedene Wirkstoffe in Verdünnungen von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$ hinunter nachweisen. Der Zeitaufwand beträgt 15—45 sec. An biologischen Testmethoden werden weiterhin noch erwähnt: der Depositttest, bei dem eingedunstete oder zerstäubte Extraktmengen auf Fliegen (Drosophila melanogaster oder Musca domestica) einwirken; der Gastest, bei dem die Tiere (Fliegen) nur durch Gaswirkung vergiftet werden; und der Fischtest mit Goldfischen oder Guppy (Lebistes reticulatus), der infolge des höheren Gewichtes der Fische etwas weniger empfindlich, dafür aber spezifischer ist, da die Vergiftungssymptome für die verschiedenen Wirkstoffgruppen charakteristisch sind.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 396—412 (1957). Städt. Lab. Zürich. HANNA RITZEL

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. *Zur polarographischen Bestimmung von Ozon und Chlor in der Luft von Industriebetrieben* schlägt I. B. KOGAN[1] vor, das Gas mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid (Gehalt etwa 10 μg KJ) reagieren zu lassen und den Überschuß an Kaliumjodid durch anodische Polarographie an einer rotierenden Platinelektrode zu bestimmen ($E_{1/2} = +0.55$ V). Als Leitelektrolyt empfiehlt Verf. zur Ozonbestimmung 0,1 m Salzsäure, zur Chlorbestimmung 0,5 m $MgCl_2$-Lösung oder 0,1 m Salzsäure. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt für Ozon 0,18 μg in 1 l Luft, für Chlor 0.58 μg in 1,5 ml Lösung. — *Ausführung.* Man bringt in eine dunkle 5 l-Flasche eine Lösung von 10 μg KJ, fügt eine Probe der ozonhaltigen Luft zu und läßt 1—1,5 Std im Dunkeln stehen. Zur Analyse verdampft man einen gemessenen Teil der Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne

löst den Rückstand in 0,5 ml Wasser, fügt 1 ml 0,1 n Salzsäure zu und polarographiert. Parallel wird eine 10 μg KJ enthaltende Lösung unmittelbar zur Trockne eingedampft und der Rückstand wie angegeben weiterbehandelt. Die Chlorbestimmung erfolgt analog.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 225—229 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ukr. Forsch.-Inst. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, Charkov (UdSSR).

H. Wunderlich

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Nickelcarbonyl in der Luft geben V. S. Fichtengolc und N. P. Kozlova[1] an. Die carbonylhaltige Luft wird durch eine 1,5%ige Jodlösung in CCl_4 geleitet und das gebildete Nickelion wird auf Grund der Reaktion mit Diacetyldioxim colorimetriert. — *Analysengang.* Durch ein Absorptionsgefäß mit 2 ml Jodlösung saugt man 1 l der zu untersuchenden Luft in 1 min durch. Danach entfärbt man die Jodlösung mit 1 ml 10%iger Natriumsulfitlösung und versetzt mit 1 ml frisch hergestellter 3%iger Ammoniumpersulfatlösung und 1 ml 1%iger Diacetyldioximlösung in 5%iger Natronlauge. Man mischt durch, wobei man eine Emulgierung des CCl_4 möglichst vermeidet, und vergleicht in 2 –3 min die Farbtiefe mit der von Standardlösungen. Die kleinste noch bestimmbare Menge Nickelcarbonyl beträgt 0,002 mg im Liter Luft. Bei kleineren Mengen läßt man 3—5 l Luft durchströmen und schaltet noch ein Adsorptionsgefäß mit 2 ml CCl_4 vor das mit der Jodlösung.

[1] Zadovskaja Laborat. **23**, 917 (1957) [Russisch]. Inst. f. Arbeitshygiene, Leningrad.

W. Böhm

Wasser, Abwasser. *Zur Bestimmung von Salzspuren in Kesselspeisewasser* verwenden S. Zagrodzki und H. Zaorska[1] die Flammenphotometrie in Verbindung mit einer Eindampfapparatur, die die eingeführte Lösung in etwa 2 min auf das 100fache konzentriert. Sie ist im Original genau beschrieben. Mit Hilfe dieser Apparatur wird ein Teil des Kesselspeisewassers im kontinuierlichen Betrieb eingedickt und einem Flammenphotometer zugeleitet. Durch Filter wird wie üblich die Empfindlichkeit und die Spezifität des Nachweises bestimmter Kationen erhöht. Durch die Eindickung vor der Anwendung der Flammenphotometrie lassen sich noch 8 μg Kalium, bzw. 50 μg Natrium, bzw. 80 μg Calcium je Liter Wasser nachweisen.

[1] Chem. Techn. **10**, 210—212 (1958). Lodz (Polen).

Klaus Brodersen

Im Rahmen seiner Veröffentlichungen über die Untersuchung industrieller Abwässer[1] beschreibt das *A.B.C.M.-S.A.C.-Committee*[2] *Methoden zur Chlor-, Cyanid-, Rhodanid-, Fluorid-, Formaldehyd-, Sulfit- und Thiosulfat-Bestimmung in Industrieabwässern.* Die Bestimmung von *freiem Chlor* erfolgt nach der o-Toluidin-Methode und dem jodometrischen Verfahren, die beide ausführlich behandelt werden. Zur *Cyanidbestimmung* wird die Abdestillation von Blausäure aus der mit Kupfer(I)-chlorid und Säure versetzten Probe[3] und anschließende Titration des aufgefangenen Cyanids mit Silbernitratlösung und p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indicator empfohlen. Bei Verwendung von Bleiacetat an Stelle der sauren CuCl-Lösung bei der Destillation wird Hexacyanoferrat(II) nicht angegriffen und kann als relativ gering toxische Substanz im Destillationsrückstand bestimmt werden. — Die Bestimmung von *Cyanid und Rhodanid* kann nach der Methode von W. N. Aldridge[4] erfolgen. Die Hexacyanoferrate(II) und -(III) und Cyanate werden nicht mitbestimmt. Das Verfahren beruht auf der Überführung von Cyanid und Rhodanid in Bromcyan, das nach Umsetzung mit Benzidin in Pyridinlösung photometrisch erfaßt wird. Zur

Rhodanidbestimmung allein ist die photometrische Bestimmung als Eisen(III)-rhodanid gut geeignet. — Zur *Fluoridbestimmung* wird die Destillation als Silicofluorwasserstoffsäure aus perchlorsaurer Lösung nach Entfernung von Chlor und Arsenit empfohlen. Die Bestimmung des Fluorids im Destillat erfolgt durch Titration mit Thoriumnitratlösung unter Verwendung von Alizarinrot S als Indicator. — Die *Bestimmung von Formaldehyd* erfolgt nach der Methode von T. NASH[5] (Reaktion mit Acetylaceton in Gegenwart von Ammoniumsalzüberschuß und photometrische Bestimmung des entstandenen, gelbgefärbten Diacetylhydrolutidins). — *Sulfit und Thiosulfat.* Zur Bestimmung der Gesamtmenge wird zunächst der Jodverbrauch ermittelt, anschließend in einem aliquoten Teil das Sulfit mit Formaldehyd maskiert und das Thiosulfat jodometrisch bestimmt.

[1] Frühere Mitteilungen des A. B. C. M.-S. A. C. Committee vgl. diese Z. **163**, 144 (1958); **165**, 49 (1959). — [2] Analyst **83**, 230–241 (1958). — [3] WILLIAMS, H. E.: Cyanogen Compounds; their Chemistry, Detection and Estimation. 2. Aufl., S. 168, 366, London: Arnold & Co., 1948. — [4] Analyst **69**, 262 (1944); **70**, 474 (1945). — [5] Biochemic. J. **55**, 416 (1953); vgl. diese Z. **141**, 156 (1954). KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung synthetischer Waschmittel in Abwässern schlägt das *Joint A. B. C. M.-S. A. C.-Committee*[1] mehrere Analysenmethoden vor. *Anionaktive Detergentien.* Die zu untersuchende Lösung mit etwa *20–150 µg anionaktiver Substanz*, wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 1%iger Na_2HPO_4-Lösung, deren p_H-Wert mit Natronlauge auf 10 gebracht worden ist, versetzt. Nach Zugabe von 5 ml 0,035%iger Methylenblaulösung und 15 ml Chloroform wird die Lösung durchgeschüttelt. Die Chloroformphase wird in eine Mischung von 5 ml 0,035%iger Methylenblaulösung, die 6,5 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält, und 100 ml Wasser eingetragen, durchgeschüttelt und abgelassen. Die wäßrigen Phasen werden noch zweimal mit je 10 ml Chloroform ausgewaschen. Die Chloroformauszüge werden vereinigt, mit $CHCl_3$ auf 50 ml aufgefüllt, worauf man die Absorption bei 650 mµ im geeigneten Photometer oder Colorimeter gegen einen Blindansatz mißt. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt mit „Manoxol OT". Bei *höheren Gehalten* an anionaktiver Substanz werden maßanalytische Verfahren empfohlen, die Cetyltrimethylammoniumbromid als Titrant benutzen. Zur Endpunktserkennung dient Methylenblau oder Bromphenolblau. — *Kationaktive Substanzen.* Bei größeren Mengen erfolgt die maßanalytische Bestimmung mit „Manoxol OT" als Titrant, das auf Cetyltrimethylammoniumbromid eingestellt wird. Für die Bestimmung kleiner Mengen wird kein direktes Verfahren vorgeschlagen. Für nicht-ionenaktive Detergentien vom Polyoxyäthylentyp, wird die Fällung als Bariummolybdato-Detergenskomplex empfohlen. Der Komplex wird in Äthylenglykolmonomethyläther gelöst und im UV-Spektralphotometer bei 310 mµ vermessen. Das Verfahren eignet sich für Konzentrationen über 10 mg/l. Der Komplex kann auch auf seinen Phosphatgehalt nach der Molybdänblaumethode untersucht werden. Für die Untersuchung von *Gemischen anion- und kationaktiver Stoffe*, gelingt es durch Anwendung von Ionenaustauschern, eine Gruppe abzutrennen. So wird die Verwendung von Zeo-Carb 225 vorgeschlagen, welches das kationaktive Material bindet. Nähere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen, das auch ausführliche Arbeitsvorschriften enthält, die sich zur kurzen Wiedergabe nicht eignen.

[1] Analyst **82**, 826–834 (1957). Joint A. B. C. M.-S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Efflurents. H. ZIMMER

Zur Analyse von metallkeramischen Legierungen, die Silber, Wolfram und Nickel enthalten, benutzen W. A. OBOLONČIK und K. D. MODYLEVSKAJA[1] die von ihnen festgestellte Tatsache, daß sich die Legierungsreste nach Abtrennung des

Silbers gut in Oxalsäure-Wasserstoffperoxyd und wenig Salpetersäure lösen. Das Silber wird potentiometrisch mit NaCl-Lösung titriert. — *Analysengang.* Man behandelt 0,5 g gut zerkleinerte Legierung in einem 300 ml-Becherglas mit 5—8 ml heißer, verdünnter Salpetersäure (1:1). Dabei vermeidet man weiteres Erwärmen, um das Wolfram nicht zu oxydieren. Silber geht vollständig, Nickel, Wolfram und Eisen gehen teilweise in Lösung. Zur Vertreibung der Stickstoffoxyde verdünnt man mit heißem Wasser auf 25—30 ml und erwärmt auf dem Wasserbad. Dann filtriert man, wäscht den Niederschlag mit heißer, 0,5%iger Salpetersäure, kühlt das Filtrat ab, verdünnt es mit dest. Wasser auf 100—120 ml und titriert potentiometrisch mit 0,1 n NaCl-Lösung. Nach der Titration wird die Lösung filtriert. Der Metallrückstand und das Filter mit Silberchlorid werden in einem 300 ml-Becherglas mit 40 ml gesättigter, etwa 9%iger Oxalsäurelösung und 5—8 ml Perhydrol 30—35 min auf dem Wasserbad auf etwa 80° C erwärmt. Gegen Ende versetzt man mit 8—10 ml konz. Salpetersäure und erwärmt weiter bis zur vollständigen Lösung und Abscheidung der Wolframsäure, sowie der Zerstörung des Peroxyds. Zur Ausflockung der Wolframsäure setzt man 1 ml 3%ige Gelatinelösung und 3 ml konz. Salpetersäure zu, verdünnt mit heißem Wasser auf 50—80 ml und filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, in dem sich auch das Filtrat des Silberchlorids befindet. Man spült mit verdünnter Salpetersäure nach und füllt dann auf. Nickel und Eisen werden in je einem aliquoten Teil colorimetrisch bestimmt, Ni mit Diacetyldioxim, Fe mit Rhodanid, nachdem man die Oxalsäure durch Glühen zerstört hat.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 912—913 (1957) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik Akad. Wiss. UdSSR. W. Böhm

Über ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Magnesium in der Ligatur Mg + FeSi berichtet A. V. Jevko[1]. Da feinzermahlene Ligatur (Sieb 270) an verdünnte Salzsäure (1:10) alles Magnesium in 10 min abgibt, werden 0,2—0,5 g Probe mit 60 ml Wasser und (tropfenweise) mit 12 ml konz. Salzsäure übergossen (es wird dabei schwaches Aufblitzen beobachtet). Man kocht 15 min, setzt Ammoniak und Bromwasser hinzu, siedet noch 1—2 min und filtriert die Sesquioxyde + unzersetzte Ligatur (FeSi) durch ein Wattefilter. Man wäscht dann mit heißem Wasser (bis zum Gesamtvolumen von 150—200 ml) und verwirft den Niederschlag. Die Bestimmung des Magnesiums im Filtrat kann in bekannter Art bromatometrisch nach Fällung als Oxinat oder komplexometrisch durch Titration mit ÄDTA-Lösung erfolgen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 147—148 (1958) [Russisch]. A. v. Wilpert

Für die komplexometrische Bestimmung von Magnesium in Gegenwart von Aluminium (in Aluminium-Magnesiumlegierungen mit 10—70% Aluminiumgehalt) verwendet M. V. Liberman[1] das von R. Přibil[2] vorgeschlagene Titrationsverfahren, bei dem das Aluminium mit Triäthanolamin maskiert wird. Das Triäthanolamin darf nur blaß gefärbt sein. Dunkle Präparate sind bei 20 mm Hg umzudestillieren, wobei man die Fraktion von 170—225° C entnimmt. Die Titration soll bei + 4 bis + 5 ° C vorgenommen werden, da der Farbumschlag des Eriochromschwarz T-Indicators bei Zimmertemperatur weniger scharf ist. Man verfährt im übrigen nach der Arbeitsvorschrift von Přibil[2].

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 147 (1958) [Russisch]. — [2] Chem. Listy **48**, 382 (1954); vgl. diese Z. **147**, 54 (1955); siehe auch J. A. Ritchie, Analyst **80**, 402 (1955).
A. v. Wilpert

Zur spektrochemischen Bestimmung von Platin und Palladium in Uran empfehlen O. I. Bufatin, A. N. Zaidel und N. I. Kaliteevskij[1] eine vorherige Anreicherung der beiden Elemente durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff aus heißer 2 n schwefelsaurer Lösung, wobei auf 1 g Uran 0,1 mg Kupfer als Kollektor zugesetzt werden. Der abfiltrierte Niederschlag der Sulfide wird in Königswasser gelöst und Gold (als 0,01%ige $AuCl_3$-Lösung) als innerer Standard zugesetzt. Die spektralanalytische Bestimmung wird durch Kupfer nicht gestört. Zur Auswertung werden die Linien Pt I 2659,45 Å; Au I 2675,95 Å ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ % Pt) und Pd I 3421,24 Å; Au I 3122,78 Å ($3 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ % Pd) herangezogen. In den angegebenen Konzentrationsbereichen ist die Schwärzung der Analysenlinien proportional dem Logarithmus der Konzentration des zu bestimmenden Elementes. Verff. empfehlen das Verfahren auch zur Anreicherung und spektrochemischen Bestimmung von Platin und Palladium in Gemischen der Seltenen Erden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 116—118 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Univ., Leningrad. H. Wunderlich

Eine Methode zur gleichzeitigen spektrophotometrischen Bestimmung kleiner Mengen von Rhodium und Platin in Plutonium gründet M. E. Smith[1] auf das Bestimmungsverfahren von G. H. Ayres, B. L. Tuffly und J. S. Forrester[2], bei dem die mit Zinn(II)-chlorid entstehende Farbe gemessen wird. Plutonium wird unter den Bestimmungsbedingungen zu Pu^{III} reduziert, das bei 665 mμ ein Absorptionsmaximum besitzt. Die Extinktion von Pt und Rh bei dieser Wellenlänge ist zu vernachlässigen. Man kann also den Einfluß des Plutoniums bei den für die Rh- und Pt-Bestimmung benutzten Wellenlängen (470 bzw. 390 mμ) direkt auf die Pu-Extinktion bei 665 mμ beziehen und in Rechnung setzen. Ru, Pd, Os, Au und Cr stören die Bestimmungen. Zr und U verursachen bei 15fachem Überschuß in bezug auf den Pt-Rh-Gehalt einen Fehler von 3%. Die Standardabweichung für Rh und Pt im Bereich 5—14 ppm beträgt $\pm$ 2,2%. Es sind ternäre Plutoniumlegierungen mit etwa 5% Rh und 5% Pt untersucht worden. — *Ausführung.* 100 mg Plutoniumlegierung werden in einem dickwandigen Borosilicatrohr langsam mit 4 ml 12 m Salzsäure versetzt und nach Beendigung der Reaktion werden 2 Tr. 72%ige Perchlorsäure zugegeben. Das Rohr wird bei einer Länge von 25 cm über einem Gebläse zugeschmolzen und gut gekühlt. Das Glasrohr wird nun in ein Stahlschutzrohr geschoben, 40 g festes Kohlendioxyd werden zugegeben und die Verschlußkappe wird *dicht* aufgeschraubt. Das Schutzrohr mit der Probe wird nun 3 Std bei 300° C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Wenn die Probe vollständig gelöst ist, kühlt man im festen Kohlendioxyd weiter ab und öffnet das Bombenrohr. Die Lösung wird in ein Becherglas übergeführt und auf etwa 5 ml eingeengt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung (max. 5 ml mit 200 μg Pt + Rh) wird in einem 10 ml-Meßkolben mit 1 ml 12 m Salzsäure und 1 ml 1 m Zinn(II)-chloridlösung versetzt (22,6 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 21 ml 12 m HCl gelöst und auf 100 ml aufgefüllt; wöchentlich frisch bereitet). Jetzt erhitzt man den Kolben 1 Std im Dampfbad, fügt dann 1 ml 1 m Zinn(II)-chloridlösung zu, kühlt auf 20° C und füllt zur Marke auf. Nach 1 Std Wartezeit werden die Messungen bei 399, 470 und 665 mμ gegen einen Blindansatz in 10 mm Schichtdicke ausgeführt. Der Einfluß des Plutoniums wird durch die Messungen bei 470 und 399 mμ ermittelt. Einmeßkurven werden mit Pt- und Rh-Testlösungen unter Zusatz von 2,5—15 mg Pu/ml bei den gleichen Bedingungen aufgestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 912—913 (1958). Univ. Los Alamos, N. M. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **27**, 1742 (1955); vgl. diese Z. **152**, 368 (1956). H. Pohl

Zur photometrischen Bestimmung von Eisen in Reinzinn und Zinnschmelzen für die Verzinnung von Stahlblech empfiehlt H. Ploum[1] die Farbreaktion mit Thioglykolsäure, welche auch bei Gegenwart von viel Zinn(IV) [Zinn(II) stört] reproduzierbar verläuft. Anwesenheit von Arsen, Antimon, Wismut, Kupfer, Blei und Mangan in Mengen bis zu etwa 0,08% stört nicht. Der Einfluß von Chrom und Nickel in dieser Größenordnung ist so gering, daß er vernachlässigt werden darf. Kobalt stört auch in kleinen Mengen. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt etwa 20 min. — *Arbeitsweise.* Höhe der Einwaage, Größe des zu wählenden Meßkolbens sowie die Notwendigkeit, die Bestimmung gegebenenfalls mit einem aliquoten Teil der Lösung weiterzuführen, ergeben sich aus der Tabelle:

Tabelle

Arbeitsweise	Eisengehalt des Probegutes	Einwaage	Eisenmenge in der Einwaage	Probegut aufgefüllt auf	Aliquoter Teil				
					Zusatz von Salzsäure (1 + 1)	entnommen	aufgefüllt auf	entspricht Probegut	Eisenmenge darin
	%	g	µg	ml	ml	ml	ml	g	µg/100 ml
1	0,001—0,1	0,50	5—500	100	4	—	—	0,50	5—500
2	0,1—1	0,50	500—5000	100	40	10	100	0,05	50—500
3	1—5	0,25	2500—12500	250	100	10	100	0,01	100—500

Fehlt jeder Anhalt über die Größenordnung des zu bestimmenden Eisens, so macht man einen Vorversuch mit etwa 0,5 g Probegut, mit dem man ohne vorher zu filtrieren in einem 100 ml-Meßkolben die farbige Lösung erzeugt (siehe unten). 0,50 oder 0,25 g feine Zinnspäne werden mit 5 ml Salzsäure (1 + 1) sowie portionsweise mit 2 ml Brom versetzt und bei bedecktem Glas schwach erwärmt. Nach dem Lösen wird bis zur Verflüchtigung des Broms erhitzt, ohne jedoch zur Trockne zu dampfen, in einen mit Salzsäure (1 + 1) beschickten Meßkolben (vgl. Tabelle) filtriert und das Filter mit Salzsäure (1 + 50) eisenfrei gewaschen. — *Arbeitsweise 1.* Man versetzt das gesamte Filtrat im 100 ml-Meßkolben mit 20 ml 25%iger Weinsäurelösung sowie 20 ml Ammoniumthioglykolatlösung (150 ml 80%ige Thioglykolsäure, reinst, werden vorsichtig in 750 ml Ammoniak [D 0,91] eingegossen und nach dem Erkalten zu 1000 ml mit Wasser verdünnt) und füllt bei 20° C mit Wasser zur Marke auf. Man photometriert in einer Küvette geeigneter Schichtdicke bei etwa 530 mµ gegen eine Kompensationslösung, die gleiche Mengen Weinsäure und Ammoniumthioglykolat wie die Probe enthält. Die durch die anderen Reagentien eingeschleppten Eisenspuren sind ohne Einfluß auf das Ergebnis. — *Arbeitsweise 2 + 3.* Man entnimmt nach dem Auffüllen zur Marke die in der Tabelle angegebenen aliquoten Teile in einen 100 ml-Meßkolben und verfährt weiter wie vor. — Zur *Aufstellung der Eichkurve* werden in einem 100 ml-Meßkolben steigende Mengen Eisen (bis zu 600 µg Fe) mit 20 ml Weinsäurelösung sowie 20 ml Ammoniumthioglykolat versetzt und wie die Probe weiterbehandelt. Nach den Beleganalysen gibt das Verfahren zufriedenstellende Ergebnisse.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 169—172 (1958). Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Düsseldorf. H. Garschagen

Zur spektrometrischen Bestimmung von kleineren Mengen Aluminium in Zinn- und Bleilegierungen wird nach K. Ota[1] Zinn gemeinsam mit Antimon und Arsen durch Eintropfen von Bromwasserstoffsäure in die schwefelsaure Aufschlußlösung bei 200—220° C verflüchtigt, Blei als Sulfat, andere Störelemente mit

Hilfe einer Quecksilberkathode entfernt und das Aluminium in der verbleibenden Lösung bei Gegenwart von Thioglykolsäure als Maskierungsmittel nach der Aluminonmethode bestimmt.

[1] Jap. Analyst. **7**, 162—166 (1958). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toyota Motor Co, Ltd. (Japan). H. GARSCHAGEN

Die Spektralanalyse von Lagermetall (Type BK2) beschreibt N. L. FIŠKOVA[1]. Mit dem Spektrographen ISP-22 werden im kondensierten Funken [Funkenlänge 2,0 mm (bei Ca 2,5 mm), Stromstärke 0,7 –0,8 A, Selbstinduktion 0,01 mH, Kapazität 0,005 μF] die Elemente *Na*, *Sn*, *Mg*, *Ca* bestimmt. Die verwendeten Analysenlinien (Konzentrationsintervalle in Klammern) sind: Ca 3158,8—Pb 3137,8 (0,2—1,0%); Dublett Na 3302—Pb 3220,5 (02,—1,0%); Sn 2850,6 –Pb 3220,5 (0,5—4,0%); Mg 2790,7—Pb 3220,5 Å (0,01—0,2%). Die mittleren Fehler betragen ± 3,3—5,2%. Das Verfahren dient der Kontrolle der laufenden Produktion.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 591—592 (1957) [Russisch] Metallwerk Podolsk. W. BÖHM

Zur Bestimmung von Blei, Kupfer, Antimon und Zinn nebeneinander in Lagermetallen lösen M. E. GARATE und M. T. GARATE[1] die Legierung in einem Gemisch aus Salpetersäure und Flußsäure und ermitteln dann Blei gravimetrisch als Sulfat, Kupfer entweder colorimetrisch (bei einem Gehalt $< 2\%$) oder elektrolytisch (bei $> 2\%$), Antimon und Zinn maßanalytisch mit Kaliumbromat nach Zerstörung der Fluorkomplexe mit Borsäure und nach Reduktion zur niedrigeren Wertigkeitsstufe. — *Ausführung.* Von *bleireichen Legierungen* löst man 10 g bei 100—110° C im Pyrexgefäß mit 15 ml Wasser, 15 ml Salpetersäure (D 1,33) und 15 ml Flußsäure (D 1,113), verkocht die nitrosen Gase, kühlt ab und verdünnt auf 1000 ml. — *Blei.* 50 ml dieser Lösung verdünnt man auf 80 ml, fällt mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) das Blei in der Hitze als Sulfat, kühlt nach 1 Std ab, filtriert, wäscht erst mit 5%iger Schwefelsäure, die an $PbSO_4$ gesättigt ist, und dann mit Alkohol und glüht bei 700° C. — *Kupfer.* 200 ml der Lösung versetzt man mit 3 ml Salpetersäure, 5 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung und 5 ml 87%iger Phosphorsäure, verdünnt auf 250 ml und scheidet das Kupfer elektrolytisch mit einer Stromdichte von 0,5—0,7 A/dm² unter Rühren an einer Kupferkathode ab. — Für die colorimetrische Bestimmung verdünnt man 6 ml der Lösung im Meßkolben auf 200 ml, gibt zu 2 ml dieser Lösung unter Rühren 5 ml 50%ige Ammoniumcitratlösung, 2 ml Ammoniak (D 0,88), 1 ml 0,3%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und 5 ml Butylacetat. Dann zentrifugiert man 1 min, bringt 2 ml der klaren Lösung in die Küvette und mißt innerhalb 1 Std die Extinktion bei 400 mμ. Ein Blindwert muß ermittelt werden. — *Antimon.* 50 ml der Lösung versetzt man mit 1 g Harnstoff und 100 ml Wasser, kocht einige Minuten, fügt dann weitere 250 ml Wasser, 1 g Borsäure, 20 ml konz. Salzsäure, 10 g NaCl und 0,2 g $NaHSO_3$ hinzu und kocht 15 min. Nun leitet man einen Luftstrom durch die Lösung, kocht 5 min weiter und titriert bei 80—90° C mit einer 0,1—0,2 n Kaliumbromatlösung gegen Methylorange als Indicator. — *Zinn.* Zu 50 ml der Lösung gibt man 1 g Harnstoff, 250 ml Wasser, 20 ml Salzsäure und etwa 0,5 g Aluminiumdraht, versetzt die Lösung nach 15 min mit 30 ml konz. Salzsäure und 10 g Borsäure und erhitzt unter Luftabschluß zum gelinden Sieden. Wenn alles gelöst ist, kühlt man ab und titriert mit 0,1—0,2 n $KBrO_3$-Lösung, wobei man 5 ml KJ-Stärkelösung (1 g KJ + 1 g Stärke in 100 ml) hinzugibt. — Von *zinnreichen Legierungen* löst man 5 g bei Zimmertemperatur ebenfalls mit 15 ml H_2O, 15 ml Salpetersäure (D 1,33) und 15 ml Flußsäure (D 1,113), verkocht die nitrosen Gase und verdünnt im Meßkolben auf 100 ml. (1000 ml? Ref.). — *Blei und Kupfer* bestimmt man in gleicher Weise wie beschrieben,

ebenso das *Antimon*, nur leitet man dabei 10 min Luft hindurch, um mit Sicherheit das gesamte Kupfer wieder aufzuoxydieren. — *Zinn*. 50 ml der Lösung versetzt man mit 2 g Harnstoff, 230 ml H_2O, 0,5 g Aluminiumdraht, 20 ml konz. Salzsäure und 25 ml Antimonlösung (0,5 g Sb in 10 ml konz. H_2SO_4 lösen, nach dem Erkalten mit 30 ml konz. Salzsäure versetzen und auf 250 ml verdünnen). Nach 15 min gibt man weitere 20 ml konz. Salzsäure und 10 g Borsäure hinzu, kocht, bis alles gelöst ist, und titriert nach dem Erkalten mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung gegen KJ-Stärkelösung (5 g KJ + 1 g Stärke in 100 ml).

[1] Chim. analytique **40**, 77—79 (1958). R. E. N. F. E. Madrid (Spanien).

G. Denk

Zur Bestimmung des Zinn- und eisenlegierten Zinngehaltes von Weißblech bei Serienanalysen eignet sich nach ausführlichen Untersuchungen von F. Cooke und C. E. A. Shanahan[1] die von C. T. Kunze und A. R. Willey[2] beschriebene coulometrische Methode infolge ihrer Schnelligkeit sehr gut. Es wird die Elektrizitätsmenge gemessen, die erforderlich ist, um das freie Zinn und die Zinn-Eisenlegierung in 1 n Salzsäure anodisch in Lösung zu bringen. Bei Verwendung eines entlüfteten Elektrolyten liefert das Verfahren genaue Ergebnisse und ist besonders bei der Untersuchung von auf beiden Seiten verschieden überzogenen Blechen zu empfehlen. — Einzelheiten sind dem mit 10 Abbildungen versehenen Original zu entnehmen.

[1] Metallurgia (Manchester) **57**, 321—326 (1958). Central Res. Labs., Richard Thomas & Baldwins, Ltd. — [2] J. Electrochem. Soc. **99**, 354 (1952).

H. Garschagen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff in Titan und Zirkonium und ihren Legierungen eignet sich nach D. F. Wood und M. Williams[1] das Verbrennungsverfahren, wenn man zur Mäßigung der Oxydationsreaktion in einer Argon-Atmosphäre arbeitet[2] und eine Mischung von Wismut und Eisen als Flußmittel verwendet. Für Kohlenstoffgehalte von 0,02—0,2% erfolgt die anschließende Bestimmung zweckmäßig gravimetrisch (Genauigkeit 0,005% bei 4 g Einwaage), während Gehalte von $< 0{,}05\%$ bei einem Probengewicht von 1 g auf $\pm$ 0,001% genau konduktometrisch bestimmt werden können. Die Originalabhandlung enthält genaue Arbeitsvorschriften und Abbildungen der Apparatur.

[1] Metallurgia (Manchester) **58**, 47—52 (1958). Imperial Chem. Ind., Ltd., Kynoch Works (England). — [2] Elwell, W. T., u. D. F. Wood: Analyst **82**, 769 (1957); vgl. diese Z. **163**, 148 (1958).

H. Garschagen

Eine photometrische Bestimmungsmethode von Tantal in Titan und dessen Legierungen mit dem Reagens Arsenazo[1] hat E. I. Nikitina[2] ausgearbeitet. Der violette Tantalarsenazokomplex bildet sich in Tartrat- oder Citratlösung. Nach seiner Bildung ist der Komplex auch in stark salzsaurer Lösung beim Aufkochen stabil. Der Titanarsenazokomplex wird dagegen in der salzsauren Lösung völlig zersetzt. Titan stört dann die Tantalbestimmung nicht. Das Absorptionsmaximum des Tantalkomplexes liegt bei 580 mμ. Bei dieser Wellenlänge besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Extinktion und der Tantalkonzentration im Bereich von etwa 0,03—0,8 mg Ta/100 ml Lösung. Von fremden Anionen stören Oxalat und Fluorid infolge Bildung sehr stabiler Tantalkomplexe (der Oxalatkomplex zerfällt allerdings bei 100° C teilweise). Von Kationen sind bis zu 10% Al und bis 1% Fe ohne schädlichen Einfluß; größere Eisenmengen stören oder verhindern die Farbreaktion ganz. Niob reagiert wie Tantal. Alkali-, Erdalkalimetalle und Zirkonium (bis 1 mg) stören nicht. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 1—15% Ta

in Titanlegierungen. — *Ausführung.* Man löst 0,1 g der Titanlegierung unter Erwärmen in 20 ml Schwefelsäure (1:1), oxydiert mit einer 25%igen Ammoniumpersulfatlösung bis zum Farbübergang von Violett nach Orange, und erhitzt anschließend bis zur Entfärbung. Eine trübe Lösung (Hydrolyse der Tantalsäure) wird erneut mit Ammoniumpersulfatlösung bis zur Orangefärbung versetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen und völligen Auflösung des Niederschlages der Tantalsäure erhitzt. Zur abgekühlten farblosen Lösung setzt man 10 ml 20%ige Weinsäurelösung, füllt im Meßkolben bis zur Marke 100 auf, entnimmt nach dem Durchmischen 10 ml in einen anderen 100 ml-Meßkolben, setzt 20 ml Wasser und 5 ml 0,05%ige Arsenazolösung und ein Stückchen Kongopapier hinzu und neutralisiert mit 10%iger K_2CO_3-Lösung. Nach Zugabe von 20 ml Salzsäure (1:1) kocht man auf, kühlt, ergänzt mit Wasser zur Marke und mißt die Farbe bei 580 mμ (Orangefilter). Die Eichkurve bereitet man mit einer schwefel- und weinsauren Tantallösung in Gegenwart von 0,01 g Ti. Die Blindmeßwerte (5 ml Arsenazolösung) werden abgezogen. Die Ta-Färbung ist lange stabil, jedoch soll bei dieser Mischung nicht über 1 Tag gewartet werden.

[1] Über das Reagens Arsenazo vgl. u. a. diese Z. **151**, 370 (1956); **154**, 361 (1957); **156**, 383 (1957); **161**, 303 (1958); **165**, 454 (1959). — [2] Ž. anal. Chim. **13**, 72—78 (1958) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.). A. v. Wilpert

Die Bestimmung von Arsen in reinen Metallen wird von V. A. Nazarenko, G. V. Fljantikova und N. V. Lebedeva[1] beschrieben. Das Arsen wird entweder als Arsin abgetrennt oder als Diäthyldithiocarbaminatkomplex extrahiert. Die Bestimmung erfolgt in beiden Fällen als Arsen-Molybdänblau colorimetrisch. Es werden noch 0,1 μg As in 10 ml Lösung erfaßt. — *Ausführung.* Die verwendeten Reagentien müssen sehr sorgfältig gereinigt werden. Salpetersäure wird in einer Quarzapparatur destilliert; Salzsäure wird mit Hydrazinsulfat auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, dann in einer Quarzapparatur destilliert, wobei $^1/_{10}$ im Kolben zurückbleiben soll. 20%iges Ammoniak erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in bidest. Wasser. Ammoniumhydrogentartrat wird zweimal umkristallisiert. Für die Herstellung der Diäthyldithiocarbaminsäurelösung in Chloroform werden 20 ml frisch hergestellte, auf 5 —10° C abgekühlte 1%ige Na-Diäthyldithiocarbaminatlösung in einem Scheidetrichter mit 0,8 ml 6 n Salzsäure versetzt und mit 20 ml auf 5—10° C vorgekühltem Chloroform geschüttelt. Die Chloroformschicht wird abgetrennt und bei einer Temperatur unter 10° C aufbewahrt. — *1. Bestimmung des Arsens nach Abtrennung als Arsin. Bestimmung von Arsen in Antimon:* Man erwärmt 1 g feingepulvertes Metall (bei As-Gehalten von über 0,0005% nur 0,2—0,5 g Metall) im bedeckten Becherglas mit 5 ml Salpetersäure vorsichtig (ohne einzudampfen) solange, bis das Metall in eine weiße Masse umgewandelt ist. Nach Abkühlung und Entfernung der Stickoxyde versetzt man mit 6 g Ammoniumhydrogentartrat (bei 0,5 g Einwaage reichen 5 g), verdünnt mit Wasser auf 80 ml und erhitzt unter Rühren bis zur Lösung der Antimonsäure. Dann verdünnt man mit Wasser auf 150 ml, kühlt ab und fällt das Arsen (mit Phosphat als Sammler) durch Zugabe von 10 ml 1,92%iger Lösung von prim. Kaliumphosphat (100 mg P_2O_5), 10 ml Magnesiamixtur, Ammoniak, bis die Lösung schwach danach riecht, und weiteren 7,5 ml Ammoniak im Überschuß. Nach 12—16 Std Stehen wird filtriert und 15—16mal mit 1%igem Ammoniak gewaschen. Den Niederschlag löst man mit heißer verd. Schwefelsäure (1:10) vom Filter und spült mit dieser Säure in den Kolben zur Abtrennung des Arsins (Abb. im Orig.), so daß man schließlich insgesamt etwa 50 ml Säure in der Lösung hat. Zur noch warmen Lösung gibt man 2 ml 15%ige KJ-Lösung und 0,5 ml $SnCl_2$-Lösung , läßt $^1/_2$ Std stehen, und versetzt die abgekühlte Lösung dann mit 5 g granuliertem Zink. Das Gasableitungsrohr enthält in einer

Erweiterung mit 50%iger Bleiacetatlösung getränkte Watte und taucht dann in ein Zentrifugenglas mit 1 ml 1,5%iger Sublimatlösung, 0,2 ml 6 n Schwefelsäure und 0,2 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Nach etwa $1^1/_2$ Std ist das Arsin in die Vorlage übergetrieben. Man versetzt die Lösung mit 5 ml Molybdat-Hydrazinreagens (2,5 ml 1%iger Ammoniummolybdatlösung in 6n Schwefelsäure + 2,5 ml 0,25%iger wäßriger Hydrazinsulfatlösung) und mit 2 ml Wasser. Zu gleichartig vorbereiteten Standardlösungen (0,5—5 μg As, Intervalle 0,5 μg) gibt man ebenfalls je 5 ml Molybdatreagens und stellt alle Lösungen 15 min in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlung versetzt man alle Gläser mit je 1 ml Isoamylalkohol, verschließt und schüttelt 10 mal durch. Dann vergleicht man die Intensitäten der gefärbten Schichten. — *Bestimmung von As in Niob.* Man löst 1 g feine Niobspäne im 50 ml-Kjeldahlkolben in 4 g Kaliumsulfat + 10 ml Schwefelsäure (D 1,84). Dabei gehen 20% des As-Gehaltes verloren, man muß daher bei der Berechnung den Faktor 1,25 einführen. Die erkaltete Lösung gießt man in kleinen Anteilen in 80 ml auf 60—70° C erwärmte Tartratlösung (Lösung von 7 g Ammoniumhydrogentartrat in 100 ml Wasser, versetzt mit 2 ml Perhydrol) und rührt nach jeder Zugabe, bis die anfangs gebildete Niobsäure wieder in Lösung gegangen ist. Man spült den Kjeldahlkolben mit den restlichen 20 ml der Tartratlösung und schließlich mit wenig Wasser aus, läßt abkühlen, gibt je 10 ml Kaliumphosphatlösung und Magnesiamixtur dazu und verfährt weiter wie bei Antimon. — *Bestimmung von As in Vanadium.* Man löst 1 g Vanadium in 10 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen, versetzt mit 10 ml Schwefelsäure (D 1,84) und erhitzt, bis die Vanadinsäure gelöst ist und keine Stickstoffoxyde mehr auftreten. Nach dem Abkühlen gibt man 10 g Oxalsäure und wenig Wasser dazu, vertreibt die Stickoxyde durch Erhitzen und dampft dann bis zum Auftreten weißer Nebel ein. Man bringt etwa ausgefallenes Salz mit wenig Wasser in Lösung, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, kühlt ab, versetzt mit 1 ml $SnCl_2$-Lösung und 0,2 ml 15%iger KJ-Lösung und läßt 30 min stehen. Dann gibt man 7 g granuliertes Zink dazu und verfährt weiter wie bei Antimon. — *Bestimmung von As in Silicium.* Man erhitzt 1 g fein gepulvertes Silicium in einer Platinschale mit 10 bis 13 ml Natronlauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Wasserbad, spült die erhaltene Lösung mit 30 ml Wasser in den Kolben zur Arsinabtrennung, versetzt in einem Guß mit 15 ml Salzsäure, dann mit 2 ml 15%iger KJ-Lösung und 0,5 ml $SnCl_2$-Lösung, läßt 15 min stehen, gibt 5 g granuliertes Zink zu und verfährt weiter wie oben. — 2. *Bestimmung von Arsen nach der Extraktion mit Diäthyldithiocarbaminsäure. Bestimmung von As in Gallium und Indium.* Man löst 0,4 g Probe durch Erwärmen mit 2 ml Wasser. 3 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 2 ml konz. Salpetersäure, versetzt mit 5 ml Wasser, dampft bis zur Salzabscheidung ein und wiederholt das Eindampfen noch dreimal. Dann gibt man 5 ml Wasser und 0,25 g Natriummetabisulfit dazu und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers solange, bis der SO_2-Geruch vollständig verschwunden ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 40 ml gibt man zu der etwa 40—45° C warmen Lösung 1,5 ml 20%ige KJ-Lösung und 1 ml frisch hergestellte 5%ige Ascorbinsäurelösung, läßt 15 min stehen und schüttelt die abgekühlte Lösung mit je 5 ml Diäthyldithiocarbaminsäurelösung in Chloroform je $^1/_2$ min aus. Die vereinigten Extrakte wäscht man zweimal mit je 2,5 ml 1 n Schwefelsäure, gibt 1 ml Wasser zu, entfernt das Chloroform auf dem Wasserbad, versetzt mit 1,5 ml konz. Salpetersäure und dampft zur Trockne ein. Zum Rückstand gibt man 2 ml 7%ige Magnesiumnitratlösung und dampft zu einer dicken Masse ein. Diese durchfeuchtet man mit 0,5 ml Salpetersäure, erhitzt bis zur Lösung, überführt mit 2 ml Wasser in einen kleinen Platintiegel, verdampft wieder zur Trockne und glüht dann bei 500° C im Muffelofen. Man löst in 0,2 ml 6 n Schwefelsäure und einigen Tropfen Wasser und bringt die Lösung mit 3 ml Wasser in ein Reagensglas. Es werden dann Standardlösungen von 0—1 μg

As-Gehalt, mit einem Intervall von 0,1 μg hergestellt und mit Wasser auf 3 ml aufgefüllt. In alle Gläser gibt man 0,3 ml frisch hergestellte 1%ige Ammoniummolybdatlösung in 6 n H_2SO_4 und 0,1 ml 0,15%ige Hydrazinsulfatlösung. Man mischt gut durch, erhitzt 5 min in siedendem Wasser, kühlt in kaltem Wasser ab, extrahiert die Färbung mit je 0,4 ml Isoamylalkohol und vergleicht. — *Bestimmung von As in Thallium.* Man löst 0,4 g Metall unter schwachem Erwärmen in 1,5 ml Salpetersäure, gibt 1,2 ml H_2SO_4 (D 1,84) und 5 ml Wasser zu, dampft bis zum Auftreten weißer Nebel ein, läßt abkühlen, verdünnt mit 5 ml Wasser, dampft wieder bis zur Nebelbildung ab und wiederholt das Ganze noch 4mal. Danach gibt man 5 ml Wasser sowie 0,25 g Na-metabisulfit dazu und kocht bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches, wobei man abgedampftes Wasser öfter ersetzt. Man füllt mit Wasser auf 40 ml auf, extrahiert mit Diäthyldithiocarbaminsäurelösung und verfährt weiter wie oben. Ist es notwendig, noch 10^{-5}% As zu bestimmen, nimmt man 1 g Einwaage und entsprechend mehr Säure zur Lösung. Vor dem Extrahieren füllt man in diesem Fall auf 80 ml auf.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 891—896 (1957). [Russisch]. W. Böhm

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Blei, Zinn, Cadmium und Wismut in metallischem Rhenium empfiehlt Ju. I. Kucenko[1] folgende zwei *Verfahren. 1.* In einem Quarzbecher wird 1 g metallisches Rhenium in 10 ml Salpetersäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird zur Fällung von Rhenium mit Eisessig und einer Lösung von Thallium(I)-nitrat bzw. -acetat versetzt. Der ausfallende weiße kristalline Niederschlag von Thalliumperrhenat wird nach kurzem Stehen abfiltriert und mit Eisessig und mit 96%igem Äthylalkohol ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden im Quarzglas auf etwa 10 ml eingeengt und mit Berylliumnitratlösung versetzt. (Die anzuwendende Menge richtet sich nach der gewünschten Anreicherung.) Dann fällt man mit 3—6 ml Ammoniak, filtriert ab, trocknet den Niederschlag und glüht ihn bei 400—500° C. Das so gewonnene Konzentrat wird im Achatmörser zerrieben und zur Spektralanalyse eingesetzt. Mit Hilfe von radioaktiven Isotopen ist festgestellt worden, daß nach diesem Verfahren Wismut, Cadmium und Antimon praktisch gar nicht, Zinn zu etwa 20% und Blei vollständig mit Rhenium gemeinsam ausgefällt werden. *2.* 1 g metallisches Rhenium wird in 2—3 ml bidestillierter Salpetersäure und 7—8 ml Wasser unter leichtem Erwärmen gelöst. Die Lösung wird auf 4—5 ml eingeengt und zusammen mit 100 mg Kohlepulver in einen Platintiegel übergeführt. Auf der Heizplatte wird dann Rhenium als Re_2O_7 bei 200—300° C abgeraucht und der Rückstand im Muffelofen bei 400—500° C 10—15 min geglüht. Das so gewonnene Konzentrat wird zur Spektralanalyse eingesetzt. Nach Verfahren *1* lassen sich Antimon, Cadmium und Wismut bis zu 10^{-4}% bestimmen. (Benutzte Linien: Sb 2598,06; Bi 3067,72; Cd 2288,02 Å, wobei der mittlere Fehler 15—20% nicht überschreitet.) Beim Arbeiten nach Vorschrift *2* können auch Blei und Zinn bestimmt werden (Pb 2833,07; Sn 2839,99 Å). Die Fehlerbreite beträgt auch hier etwa 10—15% bei einer Nachweisgrenze von 10^{-4}% für Blei, Zinn, Cadmium und Wismut und $2 \cdot 10^{-4}$% für Antimon. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte ist befriedigend. Die Verfahren lassen sich auch zur Bestimmung von Eisen, Molybdän, Calcium, Magnesium u. a. anwenden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 107—111 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Geochemie u. anal. Chemie, Akad. d. Wiss., Moskau. H. Wunderlich

Für die Schnellbestimmung von Kupfer, Wismut, Zinn, Antimon, Arsen und Blei im Ferrowolfram empfehlen N. M. Kostjanovskaja und M. V. Babaev[1] das folgende *Verfahren. Kupfer.* 1 g Ferrowolfram (FeW) wird bei 800° C ver-

glüht, dann scheidet man W- und Si-Oxyd durch saure Hydrolyse ab, filtriert im Filtrat wird Eisen mit NH_3 gefällt. Man füllt zur Marke auf, filtriert und bestimmt das Kupfer in einem aliquoten Teil nach Eindampfen auf 20 ml jodometrisch. Die Genauigkeit beträgt 0,01—0,02 %. — *Zinn.* 1 g FeW wird mit 8 g Na_2O_2 geschmolzen, die Schmelze wird ausgelaugt, dann filtriert man das $Fe(OH)_3$ ab, säuert einen aliquoten Teil mit Salzsäure schwach an (Methylorange), setzt 3—5 ml 5%ige Eisen(III)-sulfatlösung sowie 5 g NH_4Cl hinzu und fällt das Zinn mit Ammoniak. Der gewaschene Niederschlag wird in 150 ml Salzsäure (1:2) gelöst und das Zinn nach Reduktion mit Aluminiumspänen (1 g) jodometrisch bestimmt (Genauigkeit $\pm 0{,}01\%$). — *Arsen.* Nach Abscheidung von Wolfram- und Kieselsäure (vgl. bei Kupfer) fällt man das Eisen mit Ammoniak, löst es in Salzsäure und bestimmt in einem aliquoten Teil das Arsen nach Gutzeit. — *Wismut.* Das auf gleiche Weise gefällte Eisen wird auf dem Filter in 50 ml heißer Salzsäure (1:4) gelöst, die Lösung wird zum Sieden erhitzt, man reduziert das Eisen mit $SnCl_2$ (Entfärbung) und kühlt rasch. Parallel wird die gleiche Menge Salzsäure mit $SnCl_2$-Lösung (5—6 Tr.) versetzt, zu beiden Lösungen fügt man je 2 g KJ hinzu (Prüfung auf Abwesenheit von freiem Jod mit Stärke), und zu der Vergleichslösung Wismutlösung von bekanntem Gehalt bis zum Auftreten des gleichen Farbtons. — *Antimon.* Man zersetzt 1 g Probe mit einem Gemisch von Fluß-, Salpeter- und Schwefelsäure, dampft bis zum Auftreten der SO_3-Dämpfe ein und verdünnt mit Wasser. Nach dem Abfiltrieren der Wolframsäure setzt man zum Filtrat 30 ml 4%ige Ammoniumoxalatlösung sowie 100 ml Salzsäure (1:2) und fällt das Antimon auf einer eingetauchten Kupferfolie (2 Std erwärmen) aus, die anschließend gewaschen wird. Das Antimon wird durch 2 g aufgestreutes Na_2O_2 gelöst, vorhandene Spuren von Kupfer und Blei werden mit 3%iger Na_2S-Lösung ausgefällt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit 12 ml Schwefelsäure zum Rauchen eingedampft. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in 30—35 ml Wasser, setzt dann zur Lösung 10 ml 20%ige KJ-Lösung, 3—5 ml 5%ige Thioharnstofflösung sowie 40 ml Schwefelsäure (1:3) und bereitet mit denselben Reagentien eine Vergleichslösung (jedoch mit 85 ml H_2SO_4). Zu dieser Vergleichslösung wird titrierte Antimonlösung (0,1 mg/ml) bis zur gleichen Färbung zugesetzt. — *Blei.* Nach Filtration von Wolfram- und Kieselsäure (vgl. Kupfer) wird das Filtrat mit 20 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt und bis zur Nebelbildung eingedampft. Man kühlt, setzt 150 ml Wasser hinzu, hält 15 min im Sieden, läßt 1 Std (oder über Nacht) absitzen, filtriert, wäscht, löst das Bleisulfat im Fällungskolben in 15 ml 50%iger Ammoniumacetatlösung (20 min bei 70—80° C), filtriert, setzt zum Filtrat 5 ml Essigsäure, erhitzt zum Sieden, gießt 5 ml 0,5%ige Ammoniummolybdatlösung hinzu und siedet bis zur Koagulation. Nach dem Abfiltrieren löst man vom Filter in heißer Schwefelsäure (1:9), kühlt ab, setzt 10 ml 5%ige NH_4SCN-Lösung und 5 ml $SnCl_2$-Lösung hinzu, wonach man mit Schwefelsäure (1:9) auf 100 ml auffüllt. Die Vergleichslösung wird durch Zusatz der gleichen Mengen NH_4SCN und $SnCl_2$ zu 80 ml Schwefelsäure (1:9) hergestellt. Dann wird die Vergleichslösung mit titrierter Molybdatlösung bis zur gleichen Farbtönung wie die Prüflösung versetzt. Der Gehalt an Blei wird aus dem Molybdatverbrauch berechnet.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 254—255 (1958) [Russisch]. Fabrik für Eisenlegierungen, Čeljabinsk. A. v. Wilpert

Eisen, Stahl. *Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte (0,01—0,10%) in Stählen,* welches in 4—6 min durchgeführt werden kann, hat R. Boulin[1] in Anlehnung an bekannte Methoden entwickelt. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g der Probe wird bei 1400° C im Sauerstoffstrom (3 l/min) verbrannt, der mit Ascarit und Anhydron gereinigt worden ist. Das Gas wird über gekörntes

Silbervanadat geleitet und dadurch von SO_2 befreit. Der CO_2-Gehalt wird konduktometrisch gemessen. In 2 Leitfähigkeitszellen befindet sich 0,005 n Natronlauge, durch eine Zelle wird das Verbrennungsgas geleitet. Die dabei auftretende Leitfähigkeitsänderung wird mit einer Brückenschaltung erfaßt. Die Leitfähigkeitsänderung ist allerdings bei der beschriebenen Anordnung nur bis 250 μg C dem Kohlendioxydgehalt proportional. Die Gasmenge kann daher in $^1/_4$ und $^1/_{40}$ unterteilt werden. Die Apparatur wird mit Stahlproben bekannten Kohlenstoffgehalts geeicht; außerdem muß ein Blindwert ermittelt werden.

[1] Chim. analytique **40**, 72—76 (1958). Inst. Rech. Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye (Frankreich). G. Denk

Zur colorimetrischen Bestimmung von Silicium in Gußeisen wird von G. V. L. N. Murty[1] die Molybdänblaumethode so modifiziert, daß der Zeitbedarf für eine Analyse auf 15 min herabgesetzt wird. — *Arbeitsweise.* 0,2 g Probe werden in einem 250 ml-Meßkolben mit 35 ml 7%iger Ammoniumpersulfatlösung in 10%iger Schwefelsäure versetzt und nach Zugabe von 6—10 Tr. 2%iger Kaliumpermanganatlösung 5 min zum Sieden erhitzt. Man klärt mit einigen Tropfen Schwefelsäure und füllt die noch warme Lösung mit Wasser zur Marke auf. Einen aliquoten Teil von 20 ml pipettiert man in ein Becherglas, welches vorher mit 50 ml Wasser beschickt worden ist, versetzt mit 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, nach 1 min mit 20 ml 25%iger Schwefelsäure und sofort mit 10 ml Zinn(II)-chloridlösung [5 g Zinn(II)-chlorid werden in 6—8 ml konz. Salzsäure gelöst und zu 500 ml verdünnt]. Parallel hierzu werden in analoger Weise 20 ml einer Standardlösung (ein Gußeisen mit 1,3% Si ist genau wie die Probe gelöst und zu 250 ml aufgefüllt worden) behandelt, gegen die die Probelösung nach 1 min im Duboscq-Colorimeter gemessen wird. Um ein rasches Arbeiten zu gewährleisten, müssen sämtliche benötigten Gefäße und Chemikalien bereitgestellt werden. 11 Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit der gravimetrischen Methode.

[1] Metallurgia (Manchester) **58**, 52—54 (1958). Tata Iron and Steel Co., Ltd., Jamshedpur (Indien). H. Garschagen

A. I. Lazarev und V. I. Lazareva[1] beschreiben eine *colorimetrische Methode zur Bestimmung von Titan in legierten Stählen nach dem Verfahren der Zusätze.* — *Arbeitsweise.* Man löst 0,25 g Stahl in 50 mg Schwefelsäure (1:4) unter Erwärmen, setzt tropfenweise Salpetersäure (D 1,40) bis zum Aufhören des Schäumens zu, verkocht die Stickstoffoxyde, kühlt, füllt zur Marke (100 ml) auf, entnimmt nach dem Durchmischen 3 mal 25 ml, setzt je 2 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung in 2 der Kölbchen, in alle 3 je 3 ml Orthophosphorsäure (D 1,70) zur Maskierung des Eisens; zum mittleren Kölbchen gibt man 0,05—1 mg Titan in Form von Sulfatlösung und mißt die Extinktion bei 400 mμ in allen 3 Kölbchen, wobei das Kölbchen ohne H_2O_2-Zusatz als Vergleichslösung dient. Die Färbung Ti—H_2O_2 befolgt in weiten Grenzen das Lambert-Beersche Gesetz.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 145—146 (1958) [Russisch]. Industrie-Inst., Hydroelektr. Station, Kuibyšev. A. v. Wilpert

I. S. Mustafin und Je. A. Kaškovskaja[1] haben die Anwendbarkeit der von Kuznecov[2] für den Nachweis des Vanadiums empfohlenen *Reaktion des vierwertigen Vanadiums mit Aluminon* für die *Vanadiumbestimmung in Stählen* geprüft. Dabei hat sich ergeben, daß die Alkali- und Erdalkalimetalle, Mn, Zn, Pb, Ni, Co, As^V, W^{VI}, Hg, ferner relativ große Mengen von Cd die Bestimmung des Vanadiums nicht behindern. Es stören jedoch die Ionen: Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Be^{2+}, Th^{IV},

Ce^{III}, Ti^{IV}, UO_2^{2+}, die (im für die Bestimmung des Vanadiums günstigen p_H-Gebiet) mit Aluminon zum Teil ebenso empfindlich reagieren wie das Vanadylion. Bei der Bestimmung von Vanadium in Stählen muß jedoch in erster Linie die störende Wirkung von Fe und Cr beseitigt werden. Verff. verwenden dazu die Komplexbildung mit Thioglykolsäure, durch die praktisch unbegrenzte Mengen Eisen sowie ein 200facher Chromüberschuß maskiert werden. — *Ausführung.* Man löst 0,8—1 g Stahl in 40—50 ml Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbad, engt auf 10—15 ml ein, setzt 1—2 ml konz. Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockne, setzt alsdann 5—10 ml Salzsäure (1:1) hinzu und verdampft erneut zur Trockne (wodurch wohl die V-Carbide völlig zersetzt werden). Man benetzt den Rückstand 2—3mal mit je 15—20 ml Wasser, engt auf 5 ml ein, setzt 2—3 ml 20%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung sowie 10—15 ml Wasser hinzu, siedet 15—20 min, füllt auf 100 ml auf, filtriert nach dem Umrühren die Kieselsäure ab, setzt zu 1 ml des Filtrats 0,15—0,25 ml 2,5%ige, gegen Kongorot neutralisierte Thioglykolsäurelösung hinzu, erwärmt 1—2 min ein wenig auf dem Wasserbad, kühlt ab, setzt 5 ml Acetatpuffer (p_H 3,72—3,86) und 0,3 ml 2%ige Gummiarabicum-Lösung hinzu; danach erwärmt man wiederum 5 min auf dem Wasserbad, kühlt ab, versetzt mit 0,5 ml 0,25%iger Aluminonlösung, wobei das Volumen der Lösung auf 6 ml angestiegen ist. Nach 5 min mißt man die optische Dichte der Lösung mit Grünfilter ($\lambda \sim 530$ mμ) und ermittelt den V-Gehalt aus der mit Standardstahlproben gewonnenen Eichkurve. Die Färbung folgt im weiten Konzentrationsbereich dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die Aluminonlösung wird durch Lösen des Farbstoffes in Wasser bei 80—90° C auf dem Wasserbad (10—15 min) hergestellt. Beleganalysen mit 0,09—0,26% V beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 215—219 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Černyševskij-Univ., Saratov. — [2] Kuznecov, V. I., u. L. V. Kozyreva: Ž. anal. Chim. 8, 90 (1953); vgl. diese Z. **144**, 139 (1955). A. v. Wilpert

Zur Schnellbestimmung von CaO in Zuschlagsstoffen benutzen A. V. Lukanin und I. I. Palatnik[1] ein Stilometer (Typ NIIF MGU). Aus dem Zuschlagsstoff und Kupferpulver (1:10) preßt man eine Tablette von 9 mm ⌀ und 3,5 mm Stärke und verwendet zur Bestimmung die Linien im grünen Gebiet: Ca I 5598, 47 Å und N II 5535,39 Å. Der Gehalt wird mit Hilfe einer Eichkurve zu 1,5—11,0% CaO bestimmt. Der mittlere Fehler beträgt ± 3,5—4%. Die Methode ist der chemischen Analyse in der Ausführungszeit überlegen.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 585 (1957) [Russisch]. Metallurg. Werk Makejevsk. W. Böhm

Bleikonzentrate. *Für die polarographische Bestimmung von Kupfer, Blei, Cadmium und Zink in Bleikonzentraten* eignet sich nach G. Burlacu, O. Boţ und I. Antonescu[1] Natriumnitrit als Grundelektrolyt. 0,5—5 m Natriumnitritlösungen ergeben bei einer Konzentration der einzelnen Metalle von 1/50 n bis 1/1500 n Fehler, die 1% nicht überschreiten. Alle 4 Metalle sind auf dem Polarogramm durch scharf voneinander getrennte, gut meßbare Stufen gekennzeichnet. — *Ausführung.* In einem 100 ml-Kolben werden 0,3—0,4 g des zerkleinerten, bei 105° C getrockneten Konzentrats mit 10—15 ml Salpetersäure (D 1,2) so weit wie möglich gelöst, dann wird mit 2—3 ml konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach dem Abrauchen der Salpetersäure wird mit 20—30 ml Wasser vor allem das Bleisulfat gut dispergiert, mit 15—20 g $NaNO_3$ werden in 15—20 min das Bleisulfat in Lösung gebracht und das Eisen gefällt. Man filtriert in einen 250 ml-Kolben und wäscht den Rückstand auf dem Filter gut mit 10%iger Natriumnitritlösung. Die vereinigten Lösungen werden polarographiert. — Es wurden

Konzentrate mit 1—10% Cu, 30—60% Pb und 3—7% Zn verwendet. Die polarographische Welle ist von der $NaNO_2$-Konzentration abhängig, die also bei Probe und Eichlösung gleichgehalten werden muß.

[1] Studii Cercetări ştiinţ. (Iaşi), Chim. **7**, 17—23 (1956) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) O. Pollak v. Emhofen

Zur Bestimmung von Blei in Bleikonzentraten empfehlen L. B. Zaičikova, N. N. Lutčenko und V. P. Joffe[1] die komplexometrische Titration. Von den Beimengungen der Bleikonzentrate beeinträchtigen bis zu 16% CaO sowie bis zu 2% Baryt die Bleibestimmung nicht. Größere Barytmengen werden vor der Bleibestimmung entfernt. Bis zu 7 g Natriumacetat in 90—100 ml Lösung haben weder auf den Farbumschlag des Indicators noch auf die Titrationsergebnisse einen Einfluß. Temperaturänderungen von 20—35° C sind ohne Bedeutung. — *Analysengang. Proben mit bis zu 2% Barytgehalt.* Man kocht 0,5 g (bei Pb-Gehalten über 50% 0,3 g) Konzentrat 5—10 min mit 10 ml Salzsäure (D 1,19), gibt 5—6 ml Salpetersäure (D 1,40) zu, kocht, bis die Hauptmenge der Säure verdampft ist, versetzt mit 15 ml verdünnter Schwefelsäure (1:1) und erhitzt bis zum Auftreten weißer Nebel. Wenn in der Probe organische Stoffe sind, setzt man etwas Ammoniumnitrat zu und verdampft wieder bis zum Auftreten weißer Nebel. Nach dem Verdünnen mit 100 ml Wasser kocht man 10 min zur Auflösung der löslichen Sulfate, kühlt dann 1 Std in fließendem Wasser, filtriert Bleisulfat und unlöslichen Rückstand in ein Blaubandfilter und wäscht zunächst mit 2%iger Schwefelsäure eisenfrei, dann 2mal mit dest. Wasser. Man bringt Niederschlag und Filter in den Kolben zurück, erwärmt 15 min mit 35 ml 20%iger Ammonium- oder Natriumacetatlösung und fügt 50—60 ml Wasser und 10 ml einer frisch hergestellten Mischung aus gleichen Teilen 10%iger Weinsäurelösung, 12%igem Ammoniak und Ammoniumpuffer (5 g NH_4Cl + 35 ml 25%iges Ammoniak, in 100 ml) zu. Dann wird mit 0,07 n ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T (5—6 Tropfen einer Lösung von 0,25 g in 5 ml Ammoniumpuffer, mit Methanol auf 50 ml aufgefüllt) bis zum Umschlag von Violett nach Blaugrün titriert. Die ÄDTA-Lösung wird unter analogen Bedingungen eingestellt. — *Bei Barytgehalten über 2%* löst man die Probe in 15 ml Salzsäure (1,19), gibt 2—3 g NaCl zu und dampft auf ein kleines Volumen ein, setzt noch 10 ml konz. Salzsäure zu und dampft wieder auf 2—3 ml ein. Man verdünnt nun mit 100 ml Wasser, kocht bis zur Lösung des Bleichlorids, filtriert heiß und wäscht mit heißer, 2%iger Salzsäure bleifrei. Das Filtrat dampft man bis auf wenige Milliliter ein, versetzt mit 15 ml Schwefelsäure (1:1) und verfährt weiter wie oben. Die Resultate stimmen mit den nach anderen Methoden (Molybdat- und Chromatmethode) erhaltenen Zahlen sehr gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 910—911 (1957) [Russisch]. Wiss.-Forsch.-Inst. Buntmetalle. W. Böhm

Die Bestimmung von Vanadium in Ablagerungen an Heizflächen von Dampfkesseln und Schaufeln von Gasturbinen, die mit Heizölen betrieben werden, führt man nach K. I. Sekt und T. P. Kuznecova[1] folgendermaßen aus: Man glüht die Asche von Heizölen oder die betreffenden Oberflächenablagerungen in einem Tiegel, überführt sie quantitativ in ein 100 ml-Becherglas und gibt 25—30 ml Schwefelsäure (1:4) dazu. Die siedende Lösung oxydiert man mit 5—7 Tr. konz. Salpetersäure, kocht 5—7 min, filtriert nach dem Abkühlen und versetzt das Filtrat mit 100 ml dest. Wasser, 1—2 ml Phosphorsäure und 2%iger $KMnO_4$-Lösung bis zur schwachen Rosafärbung, die 2—3 min bestehen bleiben soll. Vanadium liegt jetzt als V^V vor. Den Permanganatüberschuß beseitigt man mit 2%iger Oxalsäure, die man

bis zur Entfärbung der Lösung zusetzt, gibt dann 5—7 Tropfen Phenylanthranilsäurelösung dazu und titriert nach 2 min mit 0,02 n Mohrscher Salzlösung bis zum Umschlag von Kirschrot nach Grün. Zur Bestimmung der wasserlöslichen Anteile der Vanadiumverbindungen kocht man 0,25 g der Ausgangsprobe mit 25—30 ml Wasser 20—25 min lang und filtriert. Zum Filtrat gibt man 20 ml Schwefelsäure (1:4) und verfährt weiter wie oben.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 918 (1957) [Russisch]. Allunions wärmetechn., wiss. Forsch.-Inst. W. Böhm

Zur Schnellanalyse von Hochofenschlacke empfiehlt P. I. Procenko[1] folgende *Arbeitsweise*, die bei guter Genauigkeit etwa 20 min dauert: Man bringt 1 g fein zerkleinerte und magnetisch von Eisenteilchen befreite Schlacke in einem 250 ml-Meßkolben mit 100 ml heißem dest. Wasser und 20 ml Salpetersäure (D 1,40) vollkommen in Lösung und füllt mit Wasser zur Marke auf. *Zur Bestimmung von Kieselsäure* nimmt man 5 ml der Grundlösung in einen 100 ml-Meßkolben ab, gibt 20 ml heißes Wasser und 5 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung dazu, mischt gut durch, versetzt nach 5 min mit 20 ml Schwefelsäure (1:4) und 10 ml 10%iger Mohrscher Salzlösung, füllt mit Wasser auf und mißt im Photocolorimeter mit Rotfilter. — *Die Bestimmung von Aluminium* erfolgt, indem man weitere 5 ml der Grundlösung in einem Meßkolben mit Acetat-Aluminonlösung (15 g Na-Acetat und 0,1 g Aluminon im Liter Wasser) auf 100 ml auffüllt und nach 5 min mit Grünfilter mißt. — *Zur Bestimmung von Mangan* werden 100 ml der Grundlösung mit 5—10 ml Salpetersäure (1,40) zum Sieden erhitzt, heiß mit 20 ml 20%iger Ammoniumpersulfatlösung und 15 ml 1%iger $AgNO_3$-Lösung versetzt und nach dem Abkühlen wie üblich mit Arsenigsäurelösung titriert. — *Die Bestimmung von Calcium und Magnesium* erfolgt komplexometrisch. Man löst dazu 0,2 g Probe in 20—30 ml Salzsäure (1:1), versetzt in einen 100 ml-Meßkolben mit etwas mehr Ammoniak als zum Ausfallen von Eisen- und Aluminiumhydroxyd notwendig ist, gibt 1—2 ml 10%ige Natriumsulfidlösung zu, füllt mit Wasser auf und filtriert. 20 ml des Filtrates verdünnt man mit 30—50 ml Wasser, gibt 30—50 ml Pufferlösung (20 g NH_4Cl und 90 ml 25%iges Ammoniak mit Wasser auf 1 l aufgefüllt), etwa 1 ml Natriumsulfidlösung, 1—2 ml 2%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 bis 6 Tropfen Indicatorlösung (0,25 g Chromogenschwarz + 5 ml Puffer, mit Alkohol auf 50 ml aufgefüllt) zu und titriert mit 0,02 n ÄDTA-Lösung die Summe Ca + Mg. Weitere 20 ml Lösung werden zur Ca-Bestimmung mit Wasser verdünnt, mit 10 ml 20%iger Natronlauge und ungefähr 0,1 g Indicator (Verreiben von 0,1 g Murexid und 10 g NaCl) versetzt und mit 0,02 n ÄDTA-Lösung bis zur bleibenden Violettfärbung titriert. — Zur Bestimmung von Eisen(II) löst man 0,5 g Schlacke in 30 ml H_2SO_4 (1:4), läßt abkühlen, verdünnt auf 50—80 ml und titriert mit Permanganatlösung.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 911—912 (1957) [Russisch]. Metallurgisches Werk Kušvinsk. W. Böhm

Zink in Gummierzeugnissen bestimmt K. E. Kress[1] nach trockener oder nasser Veraschung von Mikroeinwaagen als Diäthyldithiocarbaminat entweder absorptiometrisch in Ätherlösung oder turbidimetrisch in wäßriger Suspension. — *Arbeitsweise. Absorptiometrisches Verfahren.* Proben von 2—4 mg werden innerhalb 30 min bei 550° C (hartnäckige Kohlereste danach noch 1—2 min bei 800 bis 1000° C) verbrannt. Ist mit Verlusten durch flüchtige Zn-Verbindungen zu rechnen, wie z. B. bei Neopren, so raucht man vor dem Verbrennen mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure ab, oder man schließt mit Salpetersäure und Perchlorsäure

auf (hauptsächlich bei Anwesenheit von viel Kieselsäure). Den Rückstand nimmt man mit 1 ml 10%iger Salzsäure auf, verdünnt mit 2—4 ml Wasser und spült mit Wasser bis zum Gesamtvolumen von höchstens 8 ml in einen mit Glasstopfen verschließbaren 50 ml-Meßzylinder über. Man neutralisiert unter Schütteln mit 10%igem Ammoniak gegen Lackmus und gibt noch 1 Tr. im Überschuß hinzu, fügt 0,5 ml 10%ige Natriumcarbonatlösung, 0,5 ml 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, Wasser bis zum Gesamtvolumen von 10 ml und 40 ml Äther dazu und schüttelt etwa 30 sec kräftig. Die Absorption der Ätherschicht mißt man bei 262 mμ (Maximum) gegen eine Blindlösung mit denselben Reagentien. Erhält man dabei einen Wert über 1,8, so wiederholt man die Messung bei 280 oder 295 mμ, wo die Absorption geringer ist. (Bevorzugt man auch bei normalem Zn-Gehalt die längeren Wellen, so geht man von 5—10 mg Einwaage aus.) Ist der Ätherextrakt gelb gefärbt oder ist Blei anwesend, so gießt man den Äther nach der Messung wieder zu der wäßrigen Lösung im Schüttelzylinder, versetzt mit 10 ml konz. Ammoniak, schüttelt, wobei alles Zn in die wäßrige Phase zurückgeht, und mißt die Ätherschicht noch einmal bei derselben Wellenlänge wie vorher. Die Differenz entspricht dem Zinkgehalt, den man einer Eichkurve entnimmt. Gegen reinen Äther gemessen, sollte die Blindlösung selbst höchstens $^1/_{10}$ von der Absorption der Analysenprobe besitzen; andernfalls sind die Reagentien nicht rein genug. — *Turbidimetrisches Verfahren.* Bei ZnO-Gehalten zwischen 0,5 und 4% verarbeitet man 10—15 mg Einwaage zunächst wie vorher und erhält 5—7 ml salzsaure Lösung, welche man gegen Lackmus mit 10%iger Natriumcarbonatlösung unter heftigem Schütteln (um CO_2 zu vertreiben) neutralisiert, dann noch mit 3 ml im Überschuß versetzt und mit Wasser auf insgesamt 14 ml verdünnt. Sodann fügt man 3—5 ml 5%ige Gummi arabicum-Lösung hinzu, verdünnt mit 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung auf 15 ml und mißt nach wenigstens 5 min die Trübung bei 448 mμ gegen reines Wasser. Danach löst man die Zinkverbindung durch Versetzen mit 4 Tr. konz. Ammoniak und wiederholt die Messung. Die Differenz der Meßwerte entspricht dem Zn-Gehalt. — Den zum Extrahieren verwendeten Äther befreit man von Eisen und Peroxyden, indem man ihn durch Aluminiumoxyd filtriert. Zur Reinigung der alkalischen Reagentien Ammoniak und Natriumcarbonatlösung versetzt man je 100 ml davon mit 2 Tr. 1%iger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und schüttelt so oft mit gereinigtem Äther aus, bis dieser farblos bleibt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 432—440 (1958). Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA). F. NEUMANN

Zur Bestimmung von Polyisobutylen in Gummierzeugnissen teilt K. E. KRESS[1] ein *gravimetrisches* Verfahren mit. Hierbei werden zuerst Mineralöle und Wachse durch Extraktion mit Aceton entfernt, dann Naturkautschuk und Styrol-Butadienpolymere durch Oxydation mit Salpetersäure abgebaut, und schließlich wird das Polyisobutylen, nachdem es durch Auflösen in Chloroform-Petroläther von Füllstoffen (z. B. Ruß) befreit ist, durch Ausfällen mit Alkohol in reiner Substanz erhalten. — *Arbeitsweise.* Von dem homogenisierten und gewalzten Probematerial extrahiert man 1 g Einwaage mit siedendem Aceton (1 Std), trocknet mit Fließpapier ab und übergießt mit 5 ml konz. Salpetersäure, worauf unter Aufschäumen eine heftige Reaktion einsetzt. Läßt diese nach, so fügt man weitere 50 ml Salpetersäure hinzu und erhitzt 1 Std auf einer 100—130° C warmen Platte. Zerfällt in dieser Zeit das Material noch nicht oder besitzt es einen hohen Butylgehalt, so versetzt man mit 3 ml Xylol und kocht weiter, bis es völlig zergangen und das Xylol verdampft ist. Man gibt dann einen Teelöffel Celite-Filterhilfe (Diatomeenerde) hinzu, saugt über einer Celiteschicht auf Asbest ab und wäscht 2mal mit 10 ml kalter Salpetersäure,

hierauf solange mit heißem Wasser, bis das Filtrat farblos abläuft, und zuletzt einmal mit Äthanol (davor Saugflasche mit Wasser ausspülen, sonst Explosionsgefahr, wenn Alkohol auf Salpetersäure trifft). Den Filterkuchen kocht man mit 200 ml Chloroform-Petroläther (1:1) unter Zusatz von 5 ml tert.-Butylhydroperoxyd (60%ig) als „Lösungskatalysator" 3 Std oder über Nacht unter Rückfluß aus, saugt noch warm mit schwachem Vakuum über Celite ab und wäscht 2mal mit 20 ml Petroläther nach. Das Filtrat dampft man bis auf einen Rest von 2—4 ml viscoser Flüssigkeit ein, kühlt ab, fällt durch Vermischen mit 25 ml Äthanol das Polyisobutylen aus und kocht, bis es sich zusammenballt (etwa 5 min), kühlt, dekantiert den Alkohol ab, wäscht mit 10 ml Aceton, trocknet 1—2 Std bei 110° C und wägt. Sollte die Fällung durch kurzes Kochen nicht flockig werden, so dampft man den Alkohol bis auf 2—3 ml fort und vermischt mit Aceton.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 287—290 (1958). Firestone Tire & Rubber Co., Akron, Ohio (USA). F. NEUMANN

Die Bromzahlen von Propylen- und Butylenpolymeren mit niedrigem Molekulargewicht (C_6—C_{12}) fallen nach den ASTM-Methoden D 1158-55 T und D 1159-55 T[1] um 10—30% zu hoch aus, weil bei diesen stark verzweigten Kohlenwasserstoffen nicht nur Brom an die Doppelbindung angelagert wird, sondern wahrscheinlich auch noch Wasserstoffatome substituiert werden. Nach J. C. S. WOOD[2] erhält man jedoch nach der elektrometrischen Methode D 1159-55 T richtige Werte, wenn man das als Katalysator vorgeschriebene Quecksilber(II)-chlorid fortläßt. Diese Abänderung bewährt sich auch bei Olefinen aus gecracktem Erdöl.

[1] Am. Soc. Testing Materials, „ASTM-Standards on Petroleum Products and Lubricants", D 1018-55 T (1955). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 372—375 (1958). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa. (USA). F. NEUMANN

Zur Bestimmung des α-Glykolgehaltes von Epoxydharzen ändert G. A. STENMARK[1] die ursprünglich nur für wasserlösliche niedermolekulare Verbindungen dieser Art brauchbare Oxydation mit Perjodat ab, indem er als Lösungsmittel Chloroform und als Reagens eine methylalkoholische Lösung von Benzyltrimethylammoniumperjodat verwendet. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,3—0,5 g Probematerial mit höchstens 0,3 Millimol α-Glykolgehalt in 25 ml Chloroform, kühlt in Eiswasser, gibt dazu 25 ml Reagenslösung [2,6 g Perjodsäure (H_5JO_6) in 475 ml Methanol lösen, mit Benzyltrimethylammoniumhydroxyd neutralisieren, 15 ml Eisessig und 5 ml Wasser hinzufügen], läßt 2,5 Std in Eiswasser stehen, versetzt dann mit 100 ml Eiswasser, schüttelt 30 sec heftig, gibt 5 ml 10%ige Schwefelsäure und 15 ml 20%ige Kaliumjodidlösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärkeindicator. Auf dieselbe Weise behandelt man eine Blindprobe. Von dem vorgelegten Oxydationsmittel darf die Analysenprobe höchstens 20% verbrauchen. — Phenol- und Epoxydgruppen stören nicht.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 381—383 (1958). Shell Developmt. Co., Emeryville, Calif. (USA). F. NEUMANN

Zur schnellen Prüfung von Lacken auf Stickstoff, Silicium, Phosphor und Titan sowie zur Erkennung von *Harnstoff-Formaldehyd-, Harnstoff-Melamin-, Isocyanat- und Urethanharzen* teilen M. H. SWANN und G. G. ESPOSITO[1] folgende *Arbeitsvorschriften* mit. — *Nachweis von N, Si, P, Ti.* 2 Tropfen Lackvehikel erhitzt man mit 2 ml konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen 60%iger Perchlorsäure zum Sieden, läßt abkühlen, fügt weitere 4 Tropfen Perchlorsäure hinzu, erhitzt nochmals 3—4 min zum Sieden und wiederholt dies notfalls so lange, bis eine klare, farblose Lösung entstanden ist. Diese verdünnt man mit Wasser auf 100 ml. Falls Siliconharz anwesend

ist, ist *Silicium* an der Abscheidung von Kieselsäure einwandfrei zu erkennen. — *Titan* weist man durch die Gelbfärbung nach, welche 25 ml der verdünnten Lösung mit 2 Tropfen 30%iger Wasserstoffperoxydlösung ergeben. — Weitere 25 ml werden auf 83 ml verdünnt und mit 17 ml Neßler-Reagens versetzt, worauf *Stickstoff* (Ammoniak) sich durch eine stärkere Gelbfärbung als ein Blindansatz verrät. — Fügt man zu nochmals 25 ml Lösung 2 g Ammoniumnitrat, 5 ml verdünnte Salpetersäure (1 + 1) und 25 ml Ammoniummolybdatlösung, so entsteht bei Gegenwart von *Phosphor* eine gelbe Trübung oder ein Niederschlag, zuweilen erst beim Erwärmen oder längeren Stehen. — Fallen die Prüfungen auf Ti und P zweifelhaft aus, so kann man sie mit weniger verdünnter Aufschlußlösung (auf 25 statt auf 100 ml aufgefüllt) wiederholen, muß dann aber wegen der höheren Schwefelsäurekonzentration auf den Stickstoffnachweis verzichten. — *Harznachweise.* 2—5 Tropfen Lackvehikel löst man in 10 ml Eisessig-Essigsäureanhydridmischung (3 + 10), fügt 0,015 g p-Dimethylaminobenzaldehyd hinzu und erhitzt 10 min unter Rückfluß (Schliffkühler). Liegt ein *Harnstoffharz* vor, so färbt sich die Lösung blau oder blaugrün. Ist statt dessen oder außerdem *Melamin-Formaldehyd* anwesend, so bildet sich im Kühler ein unlöslicher weißer Belag. — Löst man 2—5 Tropfen Vehikel in 5—10 ml kaltem Eisessig und gibt 0,1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd dazu, dann entwickelt sich in wenigen Minuten eine Gelbfärbung, falls *Isocyanat-* oder *Urethanharze* zugegen sind.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 107—109 (1958). Coating Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). F. NEUMANN

Gaschromatographische Untersuchungen zur Trennung von Phosphonitrilchloriden der Formel $(PNCl_2)_x$ $(3 \leqq \times \leqq 11)$, die F. G. R. GIMBLETT[1] durchführte, ergaben folgendes: 1. Für eine Mischung aus Homologen konnten für $3 \leq \times \leqq 6$ gute Trennungen erzielt werden. Für höhere Werte von x neigten die Banden zur Schwanzbildung unter Verminderung der Auflösung. — 2. Aus einer Mischung von $(PNCl_2)_3$, $(PNCl_2)_4$ und $(PN(OH)_2)_4$ konnten die Chloride gut getrennt werden, während das trimere Produkt und das Hydroxyd eine asymmetrische Bande gaben. — 3. Von den Derivaten des Trimeren $P_3N_3Cl_4(C_6H_5)_2$, $(PN(NHC_6H_5)_2)_3$ und $(PN(NHC_6H_4 \cdot CH_3)_2)_3$ (alle Komponenten enthielten $(PNCl_2)_3$ als Verunreinigung) wurden asymmetrische Banden erhalten, die eine deutliche Trennung nicht zustande kommen ließen. — *Arbeitsweise*: Als Gaschromatograph diente ein Gerät von Griffin und George Mark II, das mit einem Platinkatharometer ausgerüstet war. Die stationäre Phase bestand aus Silicon E. 301, das zu 30% auf Celite 545 aufgetragen war. Als Säulentemperatur war 205° C gewählt, als Trägergas diente Stickstoff mit einer Fließgeschwindigkeit von 1.5 l/Std. — Da alle Proben in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind, sind jeweils gesätt. Lösungen in einer niedrigsiedenden Substanz (z. B. Benzol) hergestellt und davon 1—2 ml auf die Säule aufgegeben worden.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 365—366. Royal Aircraft Establ., Farnborough, Hants. (England). D. JENTZSCH

4. Analyse von biologischem Material

Die quantitative Bestimmung von Putrescin, Cadaverin, Spermin und Spermidin gelingt nach J. LÄHDEVIRTA, A. RAINA und T. HEIKEL[1], wenn man die Verbindungen mit diazotiertem p-Nitranilin umsetzt und die Färbung bestimmt. Zur *Trennung* ist die Papierelektrophorese geeignet, während die Chromatographie Schwierigkeiten macht. — *Arbeitsweise. Reagens.* Man versetzt 0,69 g p-Nitranilin mit 3 ml

konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. 5 ml der erhaltenen Lösung versetzt man mit 1 ml konz. Salzsäure und kühlt im Eisbad. Nach 10 min fügt man 3 ml kalte 0,7%ige $NaNO_2$-Lösung zu, hält weitere 6 min in der Kälte, verdünnt mit eiskaltem Wasser auf 100 ml und läßt 2 Std vor der Verwendung bei 0° C stehen. Nach 18 Std ist das Reagens nicht mehr brauchbar. — *Bestimmung.* Man versetzt 2 ml der wäßrigen Aminlösung mit 5 ml der kalten Diazoniumlösung und läßt 60 min bei Raumtemperaturen stehen. Man fügt 5 ml 1,1%ige Na_2CO_3-Lösung zu, der nach 30 min 1 ml 10%ige Natronlauge folgt. 10 min später mißt man die Färbung. Die Absorptionsmaxima liegen für Spermin bei 470 mμ, für die anderen bei 500 mμ. In n-Butanol, das wegen der besseren Haltbarkeit der Farbe als Lösungsmittel empfehlenswert ist, liegt das Maximum aller bei 530 mμ. — Zur *elektrophoretischen Trennung* bringt man Mengen von 0,1—0,2 ml auf eine etwa 10 cm lange Startlinie des Papiers. Nach 2,5 Std ist die Trennung auf Papier, das mit Citrat-Salzsäurepuffer (p_H 3,5) getränkt ist, bei 500 V durchgeführt. Die Wanderweiten sind für Putrescin 21,9 cm, für Cadaverin 20,9 cm, für Spermidin 19,7 cm und für Spermin 18,2 cm.

[1] Scand. J. Clin. Lab. Invest. **9**, 345—348 (1957). Univ. Helsinki (Finnland). A. Mühredel

Die chromatographische Auftrennung von Glyceriden, Steroiden und Cholesterin gelang M. Cormier und P. Jouan[1] unter Verwendung von Whatman-Papier Nr. 1, das mit Kieselsäure imprägniert worden war. Die Imprägnierung des Papiers erfolgte mit einer Natriumsilicatlösung, wobei unbedingt für eine homogene Verteilung des Silicats gesorgt werden mußte (Einzelheiten im Original). Anschließend wurde das Papier in 5 n Salzsäure gebracht und zuletzt durch Waschen mit fließendem Wasser und Baden in dest. Wasser von den überschüssigen Reagentien befreit. Zur Verwendung wurde das Papier zuvor getrocknet. Mischungen von folgenden Verbindungen gelangten zur Untersuchung: *Ölsäure* (30 μg), *Stearinsäure* (50 μg), *Monobutyrin* (100 μg), *Monopalmitin* (50 μg), *Dipalmitin* (50 μg), *Tripalmitin* (50 μg *Triolein* (30 μg), *Trilaurin* (30 μg), *Cholesterylpalmitat* (100 μg), *Steroide*, gewonnen durch Fraktionierung von Blutserum (100 μg) und *Cholesterin* (100 μg). Die Chromatographie erfolgte bei 25 $\pm$ 1° C während 4 Std aufsteigend mit 15 cm breiten und 37 cm langen Papieren und Äther/Petroläther (2:100) sowie Äther/Petroläther/Heptan (4:50:50) als Lösungsmittelgemischen, der Nachweis der Glyceride, Steroide, des Cholesterins und der Fettsäuren durch Sudanschwarz (als 1‰ige Lösung in 60grädigem Alkohol, Färbdauer 1 Std). Monobutyrin, Mono-, Di- und Tripalmitin lassen sich weniger gut mit Sudanschwarz nachweisen; für Steroide, Cholesterin und Cholesterylpalmitat wurde die Liebermannreaktion angewandt (Eintauchen der Chromatogramme in eine 20%ige Lösung von konz. Schwefelsäure in Essigsäureanhydrid, Färbung braucht einige Minuten und ist mindestens 1 Std stabil). Für das erste Lösungsmittelgemisch betrugen die R_f-Werte (Zahlenangaben in der Reihenfolge der oben aufgeführten Verbindungen): 0,00; 0,00; 0,03; 0,03; 0,05; 0,32; 0,32; 0,32; 0,80; 0,80; 0,10; für das zweite Lösungsmittelgemisch 0,00; 0,00; 0,03; 0,03; 0,05; 0,30; 0,30; 0,30; 0,67; 0,67; 0,08. Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß sich Mono- und Diglyceride von Triglyceriden und von Steoriden trennen lassen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 1321—1327 (1957). Fac. Méd. Pharmac., Rennes (Frankreich). H. Kathen

Steroide. *Eine Übersicht über Farb- und Fluorescenzreaktionen zur Sichtbarmachung von Steroiden auf Papier* haben O. Siblíková und I. M. Hais[1] zusammengestellt. In einer ausführlichen Tabelle werden Reaktionen von 85 Steroiden mit folgenden Reagentien beschrieben: Wäßrige Jodlösung, wäßrige Phosphorsäurelösung, konz.

Schwefelsäure, Lösungen von $SbCl_3$ in Chloroform + Acetanhydrid oder in Eisessig, Chloroformlösung von Trichloressigsäure, DRAGENDORFFS Reagens, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, ZIMMERMANNS Reagens, 10%ige NaOH-Lösung, p-Phenylendiaminphthalat, blaues Tetrazolium und LIEBERMANNS Reagens. — Schwefelsäure, Phosphorsäure und $SbCl_3$ gehören zu den wenig spezifischen Reagentien, LIEBERMANNS Reagens, Trichloressigsäure, Jod und blaues Tetrazolium reagieren mit einer kleinen Zahl von Stoffen selektiv. Selektive Gruppenreaktionen werden auch bei der in der Tabelle nicht angegebenen Reduktion von Silberlösung beobachtet. Dinitrophenylhydrazin (Orangefärbung) und p-Phenylendiamin (Gelbfärbung) sind selektive Reagentien auf die konjugierte Δ 4-3-Ketogruppierung, ZIMMERMANNS Reagens gibt besonders mit 17-Ketosteroiden Violettfärbung.

[1] Českoslov. Farmac. **7**, 1—13 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forsch.-inst. Pharm. Biochem. Prag. Z. STEJSKAL

Eine ausführliche Übersicht der Chromatographie von Sterinen, Steroiden und verwandten Verbindungen mit fast 200 Literaturzitaten und vielen praktischen Hinweisen gibt R. NEHER[1]. Es wird die Säulenchromatographie, und zwar die Adsorptionschromatographie und die Verteilungschromatographie in bezug auf die Apparatur, die Säulenfüllung, die Einstellung der Aktivität, die Wahl der Lösungsmittel und die Durchführung genau beschrieben. Spezielle Beispiele betreffen unter anderem die Untersuchung der Sterine, Steroide, Oestrogene, Glykoside, Aglykone, Sapogenine, Gallensäuren, Steroidkonjugate.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 122—165 (1958). Forsch.-Lab., Ciba, A. G. Pharmaz. Abt. Basel (Schweiz). IRMGARD PFITZER

Eine schnelle Methode zur Reinigung und quantitativen Bestimmung von Progesteron in Gelbkörpergewebe besteht nach R. G. LOY, W. H. MCSHAN und L. E. CASIDA[1] in aufeinanderfolgender Adsorptionschromatographie und Gegenstromverteilung des Extraktes. — *Arbeitsweise.* 0,9—4,7 g Gewebe werden mit wenig 95%igem Äthanol homogenisiert und der Brei mit Äthanol auf 300 ml aufgefüllt. Man kocht auf dem Wasserbad, 1 Std unter Rückfluß, läßt absitzen und dekantiert die überstehende Lösung durch ein Filter. Der Rückstand wird noch 2 mal mit je 100 ml Äthanol extrahiert. Die vereinigten Extrakte dampft man im Vakuum zur Trockne ein, löst den Rückstand in 20 ml Skellysolve B und preßt die Lösung durch eine Aluminiumoxydsäule (10 × 250 mm), die durch Einschlämmen von 5 g Aluminiumoxyd (Merck) mit Skellysolve B in ein Chromatographierohr vorbereitet worden ist. Nun wird mit 100 ml Skellysolve B und mit 100 ml Skellysolve-Chloroform (95 : 5) nachgewaschen. Dann kann mit Skellysolve-Chloroform (8 : 2) das gesamte bei 240 mμ absorbierende Material eluiert werden. Das letzte Eluat dampft man im Vakuum zur Trockne und chromatographiert den Rückstand in einem Gegenstromverteilungssystem nach W. H. PEARLMAN[2]. Das Lösungsmittel besteht aus Petroläther (30—60° C) und 70%igem Methanol (30 : 10). Die mittleren 5 Gefäße enthalten 93% des gesamten eingesetzten Progesterons. Ihr Inhalt wird vereinigt, im Vakuum abgedampft und der Rückstand zur Photometrie in einer geeigneten Menge absol. Äthanol gelöst. Man mißt im Spektralphotometer die Extinktionen bei 230, 240 und 250 mμ. Die für das Progesteron verantwortliche Extinktion (EP_{240}) läßt sich mit Hilfe der Allen-Korrektur erhalten: $EP_{240} = E_{240} - (E_{230} + E_{250})/2$. Die vorhandene Progesteronmenge ergibt sich aus dem Vergleich mit einer Standardeichkurve. — Bei nachfolgender Papierchromatographie in den von L. M. REINEKE[3] beschriebenen Lösungsmittelsystemen ergab die gemessene Lösung außer Progesteron keinen anderen UV-absorbierenden Fleck. Die Ausbeuten an zugesetztem

Progesteron betrugen 77—92%. Bei Doppelbestimmungen in 7 verschiedenen Ovarien wurden 30—104 µg Progesteron/mg Gewebe gefunden.

[1] J. biol. Chemistry **229**, 583—588 (1957). Univ. Madison, Wisc. (USA). — [2] Recent Progr. Hormone Res. **9**, 27 (1954). — [3] Analyt. Chemistry **28**, 1853 (1956); vgl. diese Z. **158**, 461 (1957). H. Pelzer

Papierchromatographische Trennung schwach polarer Steroide. F. J. Loomeijer and G. M. Luinge[1] haben das Verfahren von R. Neher und A. Wettstein[2] überprüft, um die besten Bedingungen für die Durchführung festzustellen. Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 (42 × 6 cm) wurden mit einer 10%igen Phenylcellosolvelösung in Äther getränkt und zwischen Filtrierpapier abgepreßt. Die Steroide wurden als ätherische Lösung aufgebracht. Nach 15 min langem Trocknen an der Luft wurde sofort 135 min lang aufsteigend chromatographiert. Die mobile Phase war Heptan mit Phenylcellosolve gesättigt. Die Sichtbarmachung der Flecke geschah wie üblich. — Die wesentlichen Ergebnisse der Versuche sind, daß der Gehalt an Phenylcellosolve im Papier wichtig ist und konstant sein muß, wenn man reproduzierbare Werte erhalten will. Optimale Resultate werden bei einem 15%igen Gehalt erzielt. Ebenfalls von Bedeutung sind die Zeit und die Temperatur beim Aufbringen der Steroide. Die R_f-Werte wachsen mit steigender Temperatur und steigender Zeit beim Aufbringen. Auf Grund des Zeit- und Temperatureinflusses können Steroide unterschiedlicher Polarität getrennt werden. Ein Gemisch von sehr schwach polaren Steroiden wird zweckmäßig bei niederer Temperatur und in kurzer Zeit (15 min und weniger) aufgebracht, während bei stark polaren Steroiden längere Zeiten (15—30 min) und höhere Temperaturen (19° C und mehr) anzuwenden sind. Stärker polare Steroide (Diole, Dione) werden besser mit dem Lösungsmittelsystem Methylcellosolve-Heptan statt mit Phenylcellosolve-Heptan getrennt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 179—181 (1958). Univ. Groningen (Holland). — [2] Helv. chim. Acta **35**, 276 (1952). Irmgard Pfitzer

Ein neues Papierchromatographie-System zur Trennung polarer Corticosteroide wird von W. J. Nowaczynski und E. Kotw[1] beschrieben. Es handelt sich um ein modifiziertes Zaffaroni-System (Propylenglykol-Toluol), in dem das Propylenglykol (PG) durch Äthylenglykol (ÄG) ersetzt wurde. Bei gleich gutem Trenneffekt laufen die Corticosteroide etwa doppelt so schnell wie im Zaffaroni-System. Eine weitere Arbeitszeitverkürzung wird erreicht, wenn man das Toluol durch Toluol-Chloroform (9 : 1) ersetzt. — *Arbeitsweise.* Das fertig geschnittete Papier (Whatman Nr. 2, 60 cm lang) wird zuerst in einem Soxhlet-Apparat 72 Std mit Benzol-Methanol (1 : 1) gereinigt. Nach dem Trocknen taucht man den Streifen in ÄG-Methanol (1 : 1), läßt kurz abtropfen und preßt ihn 2 mal zwischen zwei gleichermaßen geschnittenen und gereinigten Chromatographiepapieren. Nach dem Auftragen der Substanzen kann sofort chromatographiert werden. Eine Sättigung ist nicht notwendig. Die Entwicklungstemperatur beträgt 21° C. In der Tabelle (S. 77) sind die Wanderungsstrecken in Zentimetern einzelner Corticosteroide nach verschiedenen Entwicklungszeiten aufgeführt (ÄG-Toluol).

Als Anwendungsbeispiel wurde von den Verff. der 48 Std-Harn einer schwangeren Frau für eine Aldosteronbestimmung aufgearbeitet. Der mit früher beschriebenen Methoden erhaltene Extrakt[2] wurde in 2 gleiche Teile geteilt. Die eine Hälfte kam auf eine Silicagelsäule[3] mit nachfolgender Papierchromatographie im PG-Toluol-System (96 Std), E_2B-System[4] und B 5-System (55%iges wäßrigeres Methanol-Benzol). Bei der 2. Hälfte verfuhr man in gleicher Weise, nahm aber statt

Tabelle

Entwicklungszeit	5 Std	23 Std	48 Std	88 Std
Hydrocortison	0,76	3,7	6,5	14,8
Aldosteron	1,5	7,5	12,6	—
Cortison	2,0	10,2	16,7	37,5
11-Desoxy-17-hydroxycorticosteron	9,5	Durchgelaufen		
Corticosteron	11,0	Durchgelaufen		
11-Dehydrocorticosteron	21,5	Durchgelaufen		
11-Desoxycorticosteron	35,0	Durchgelaufen		
Lösungsmittelfront	41,0			

PG-Toluol ÄG-Toluol (48 Std). Die Trenneffekte und quantitativen Ergebnisse waren bei beiden Verfahren gleich.

[1] J. Lab. clin. Med. **49**, 815—818 (1957). Hôtel-Dieu Hosp., Montreal, Quebec (Canada). — [2] Nowaczynski, W. J., P. R. Steyermark, E. Koiw, J. Genest u. R. N. Jones: Can. J. Biochem. Physiol. **34**, 1023 (1956). — [3] Neher, R., u. A. Wettstein: Acta endocrinol. **18**, 386 (1955). — [4] Eberlein, W. R. u., A. M. Bongiovanni: Arch. Biochem. Biophysics **59**, 90 (1955); vgl. diese Z. **153**, 460 (1956).

H. Pelzer

Die chromatographische Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (DNPH) von 17-Ketosteroiden an Aluminiumoxyd bringt eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Chromatographie der nicht umgesetzten 17-Ketosteroide (17-KS). In einer 1. Mitteilung berichten D. Ott, H. Pelzer und W. Staib[1] über eine Trennung von Dehydroisoandrosteron-DNPH (I), Androsteron-DNPH (II) und Ätiocholanolon-DNPH (III) an Aluminiumoxyd mit 3,9% Wassergehalt. Wie schon an anderer Stelle gezeigt worden ist[2], sind die DNPH-Derivate von Ketosteroiden während der Chromatographie direkt sichtbar (gelb) und können im Gegensatz zu den freien 17-KS (Bestimmung mit m-Dinitrobenzol nach Zimmermann) nach der Chromatographie sofort bei 367,5 mμ photometriert werden. Die Absorptionsspektren der genannten 17-KS-DNPH unterscheiden sich untereinander nicht im UV- oder sichtbaren Licht. Dagegen haben sie im Infrarot charakteristische Banden, hauptsächlich im Bereich 9—11 μ. — *Arbeitsweise.* Eine Mischung von je 0,5 mg Androsteron, Dehydroisoandrosteron und Ätiocholanolon wurde in 3 ml Äthanol gelöst, mit 4,5 ml DNPH-Reagens (25 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 ml Äthanol und 0,8 ml konz. Salzsäure) versetzt und 6—24 Std im Dunkel stehen gelassen, Nach Zusatz von 6 ml Wasser und 6 ml Benedict-Reagens[2] wurde 10 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen gab man 15 ml Wasser zu und extrahierte 2 mal mit 10 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Luftstrom eingedampft. Die in 5 ml trockenem Benzol gelösten DNPH-Derivate brachte man auf eine Aluminiumoxydsäule (9 g Adsorbens, ⌀ 0,9 cm) und eluierte mit Benzol, das 0,05% Äthanol enthielt, mit einer Geschwindigkeit von 40 Tropfen/min. Dabei konnte man die Trennung der gelben Hydrazone an der Säule gut beobachten: Zu unterst I, dann II, oben III. Das in einem Fraktionensammler aufgefangene Eluat wurde direkt bei 367,5 mμ colorimetriert. Das Konzentrationsmaximum von I lag bei 360 ml, das von II bei 470 ml und das von III bei 640 ml Gesamteluat. III zeigte starke Schwanzbildung. Aus den Meßergebnissen errechneten sich durch Multiplikation mit dem Faktor 0,617 die ursprünglich vorhandenen Mengen der freien 17-KS.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 416—423 (1957). Inst. Physiol. Chem., Med. Akad., Düsseldorf. — [2] Hinsberg, K., H. Pelzer u. A. Seuken: Biochem. Z. **328**, 117 (1956); vgl. diese Z. **155**, 398 (1957).

H. Pelzer

Die chromatographische Trennung und Reinigung der Sulfate und Glykuronide der im Urin vorkommenden 17-Ketosteroide beschreiben O. Crépy, M. F. Jayle und F. Meslin[1]. Der Urin von drei Versuchspersonen wurde an Aluminiumsäulen chromatographiert, nachdem ihnen zuvor 1. Dehydroepiandrosteron, 2. Epiandrosteron und 3. Androsteron per os verabreicht worden war. Bei Versuch 1 lagen 80% der Ketosteroide als Sulfat vor, die Steroidkomponente bestand ausschließlich aus Dehydroepiandrosteron. 20% (Androsteron und Ätiocholanolon) waren an Glykuronsäure gebunden. Bei Versuch 2 wurden 53% der Ketosteroide in der Sulfatfraktion gefunden, die Gesamtmenge bestand aus Epiandrosteron. 47% waren in der Glykuronsäurefraktion, und zwar Androsteron und Äthiocholanolon. Bei Versuch 3 lag nahezu die Gesamtmenge (95%) als Glykuronid vor. Als Steroidkomponente konnte nur Androsteron nachgewiesen werden. Im Verlauf dieses Versuchs wurde das Androsteronglykuronid (F 226—228° C) kristallisiert gewonnen. — Die Versuchsergebnisse lassen schließen, daß sich die 3 β-17-Ketosteroide vornehmlich mit Schwefelsäure, die 3α-17-Ketosteroide mit Glykuronsäure verbinden. — *Ausführung.* Der Urin wird mit n-Butanol extrahiert und die ankonzentrierten, getrockneten Extrakte werden an Aluminiumoxydsäulen (Brockmann) chromatographiert. Eluiert wird mit Butanol, dem steigende Mengen (2, 6, 10%) Wasser, dann 15% 0,01 n Natronlauge oder 0,1 n Ammoniak zugesetzt werden. Alle Sulfate finden sich in der Fraktion mit 6% Wasser, alle Glykuronide in der alkalischen. Die Sulfate werden mit der Methylenblau-Reaktion von Vletos, modifiziert von A. B. Roy[2], die Glykuronide mit einer modifizierten Tollens'schen Reaktion[3] bestimmt. Die freien Ketosteroide werden nach Hydrolyse papierchromatographisch nachgewiesen.

O. Crépy, M. F. Jayle und F. Meslin[4] untersuchen nach der vorstehend beschriebenen Methode den *Urin einer Hochschwangeren auf Sulfate und Glykuronide der Phenolsteroide.* Das Pregnandiol wird durch Extraktion mit n-Butanol bei p_H 11 entfernt, dann wie beschrieben weitergearbeitet. Die Hauptmenge der Phenolsteroide ist an Glykuronsäure gebunden. Die Sulfate sind in der 6% Wasser enthaltenden Fraktion zu finden. Die Menge ist zu gering, um die Phenolsteroide nach Hydrolyse einzeln identifizieren zu können. Die Glykuronide (in der alkalischen Fraktion) werden durch die β-Glykuronidase von Helix pomatia hydrolysiert und die Phenolsteroide (90% Oestriol, 10% Oestron und Oestradiol) papierchromatographisch nachgewiesen.

[1] C. R. Soc. Biol. (Paris) **151**, 234—236 (1957). — [2] Biochemic. J. **62**, 41 (1956). — [3] Jayle, M. F., u. O. Crépy: Ann. biol. Clin. **1**, 108 (1954). — [4] C. R. Soc. Biol. (Paris) **151**, 322—324 (1957). Ursula Baumann

Zur chromatographischen Trennung der Oestrogene verwendet H. Struck[1] acetyliertes Schl. u. Sch.-Papier Nr. 2043 b und entwickelt mit Methanol-Wasser (80:20) bei einer Laufzeit von 5 Std. Das getrocknete Chromatogramm wird dann durch eine 10%ige Antimonpentachloridlösung in Tetrachlorkohlenstoff gezogen und etwa 3 min bei 80° C getrocknet. Dabei ergeben sich charakteristische Farben, die aber alle in einigen Stunden in schmutziges Braun übergehen. Die kleinste nachweisbare Menge ist 5 μg Oestrogen. Folgende R_f-Werte und Farben mit $SbCl_5$ werden angegeben: Oestron 0,39, braun; Oestradiol 0,54, gelbbraun; Oestriol 0,65, rot; Equilin 0,38, graubraun, Equilenin 0,31, grünbraun. Die Schwankungsbreite der R_f-Werte beträgt 0,05. — Der Verf. arbeitete bisher nur mit Reinsubstanzen.

[1] Naturwissenschaften **45**, 41—42 (1958). Chem.-Pharmaz. Fabrik Adolf Klinge GmbH., München. H. Pelzer

Zur Bestimmung des Hormons 17-Oxyprogesteroncapronat(I) in seinen Lösungen in einem Gemisch von Benzylbenzoat(II) und Ricinusöl(III) eignet sich nach V. Gerosa und M. Melandri[1] die Messung der optischen Drehung der Lösungen. Da alle drei Stoffe optisch aktiv sind, liegt ein ternäres System vor, das graphisch zu lösen ist. Die Verff. erläutern die Grundlagen des Verfahrens. In rechtwinkligen Koordinaten ergibt sich ein dreidimensionales Diagramm, zu dessen Konstruktion die Randdiagramme der drei binären Randsysteme (I—II, I—III, II—III) aufgenommen werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß I in III bei Raumtemperatur nur zu etwa 8,5% löslich ist. Die optische Drehung der höheren konzentrierten Lösungen wird in der Wärme gemessen, worauf man das Volumen auf Raumtemperatur korrigiert. Die Projektion des Raumdiagramms auf die Basisfläche ergibt ein Quadrat, bei dem jeder Punkt der Innenfläche einer Mischung der drei Komponenten von definierter Zusammensetzung entspricht (vgl. Abb. 1). In dem kleinen schraffierten Randgebiet besitzen allerdings je 2 Lösungen mit verschiedener Zusammensetzung gleichgroße optische Drehungswinkel. Der mit gestrichelter Linie abgegrenzte Teil des Quadrates entspricht den übersättigten Lösungen des Hormons.

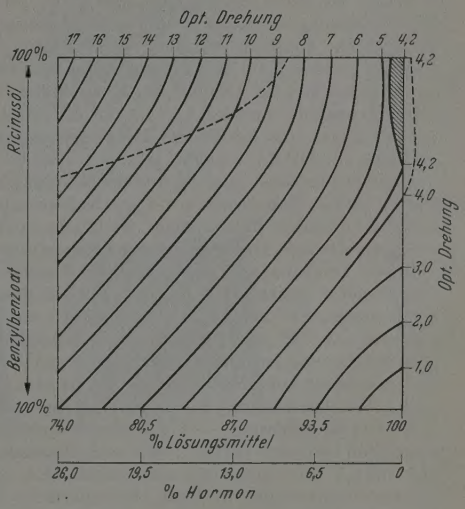


Abb. 1. Diagramm zur Bestimmung von 17-Oxyprogesteroncapronat in einem Gemisch von Benzylbenzoat und Ricinusöl nach Gerosa u. Melandri

[1] Ann. Chimica **47**, 1388—1393 (1957). Soc. Ital. Prod. Schering, Milano (Italien).

H. Freytag

Zur Bestimmung von Dehydroepiandrosteron(DHEA) und Epiandrosteron(EA) und zu deren Trennung geben S. H. Weinmann, O. Crépy, E. E. Baulieu, J. Guy und M. F. Jayle[1] mehrere Methoden an. *1. Bestimmung von DHEA und EA nach Fällung mit Digitonin.* Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Dibromderivate der 3β-OH-Steroide nicht mit Digitonin fällbar sind[2]. Man versetzt die äthanolische Lösung der 3-β-OH-Steroide mit einer 2 vol-%igen Bromlösung in 90%igem Äthanol bis zur bleibenden leicht gelben Farbe und fällt die gesättigten Steroide mit einer 1,2%igen Digitoninlösung in 90%igem Äthanol, der einige Tropfen obiger Bromlösung bis zur bleibenden schwach gelben Färbung zugesetzt worden sind. Die Endkonzentration soll etwa 0,8% Steroide und 1% Digitonin betragen. Man läßt 24 Std im Dunkeln stehen und setzt, falls Entfärbung eintritt, noch etwas Brom zu. Nach einstündigem Abkühlen auf 0° C zentrifugiert man und wäscht den Niederschlag 3 mal mit einigen ml Äther. In der Alkohol-Ätherlösung läßt sich DHEA nach Windaus mit Zinkstaub regenerieren und durch Infrarotspektrographie identifizieren. Oder man wertet das Spektrum der Dibromidverbindung direkt aus. Die

Digitonide löst man in einigen Tropfen Pyridin, erhitzt 5 min auf siedendem Wasserbad und extrahiert mit Äther. Die Operation wiederholt man 3 mal; die Ausbeute ist quantitativ. Zwischen 0 und 80% DHEA (100—20% EA) beträgt der Fehler 5%. Anderenfalls ist die Konzentration von EA zu gering, so daß keine quantitative Digitoninfällung eintritt. — *2. Papierchromatographische Trennung von DHEA und EA.* 16×40 cm Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 tränkt man mit einem Gemisch gleicher Teile Propandiol-1,2 und Methanol, läßt gut abtropfen, und trägt abwechselnd in 4 cm Abstand die äthanolische Untersuchungslösung und ein bekanntes Gemisch von DHEA + EA (25, 50, 75% bzw. 75, 50, 25%) in einer Menge von 50 μg auf. Als Fließmittel dient Methylcyclohexan, das mit Propandiol-1,2 gesättigt ist. DHEA wandert bei 25° C etwa 0,5 cm/Std und $R_{DHEA}/R_{EA} = 1{,}20$. Nach 40 Std trocknet man die Streifen sehr gut bei 60° C und macht nach Zimmermann sichtbar: Eintauchen in 10%ige Kaliumcarbonatlösung in 95%igem Alkohol, Trocknen zwischen Filterirpapier, Eintauchen in 2%ige m-Dinitrobenzollösung in 95%igem Alkohol, Trocknen zwischen Filtrierpapier und Erhitzen auf 30° C. Durch visuellen Vergleich mit entsprechenden Testlösungen oder Vergleich mit einem Densitometer erzielt man mit 50 μg qualitative, mit 100 μg halbquantitative Schätzungen. Der Fehler liegt zwischen 10 und 15%. Wenn man die Chromatogramme mit 15%iger Phosphorsäure behandelt und 10 min auf 90° C erhitzt, gibt DHEA eine leuchtend blauviolette und EA eine klarrosa Fluorescenz. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure/Äthylacetat (5:1) zeigt DHEA bei 5—50 μg/cm² eine gelbe, bei höherer Konzentration eine orange Farbe; EA färbt sich erst von 50 μg an gelbbraun. — *3. Spektrophotometrische Bestimmung in konz. Schwefelsäure.* Man bestimmt DHEA + EA nach Zimmermann und wertet die Tatsache aus, daß DHEA bei 405 mμ ein sehr starkes, EA dagegen nur ein ganz schwaches Absorptionsmaximum in konz. Schwefelsäure aufweist. Man kann auch eine Korrektur einführen, indem man aus drei Meßwerten (405, 380 u. 430 mμ) interpoliert[3]. Diese Resultate weichen aber nur wenig von denen bei einer Ablesung ab. — *Ausführung.* In einem aliquoten Teil werden DHEA + EA nach Zimmermann bestimmt. Eine abgemessene Menge bringt man im Exsiccator zur Trockne, setzt 3 ml konz. Schwefelsäure zu, rührt kräftig mit einem Glasstäbchen und läßt 1 Std im Dunkeln stehen. Dann mißt man in der 1 cm-Küvette die Extinktion bei 405, 380 und 430 mμ. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung $X = (A—Ta)/(b—a)$, worin T die Gesamtmenge der nach Zimmermann gefundenen 17-Ketosteroide in μg darstellt, A die gefundene Extinktion, a die von 1 μg EA, b die von 1 μg DHEA und x die Menge DHEA in μg in der Probe. Der Fehler liegt bei 2%. — *4. Infrarotspektrometrie.* Die Methode macht sich die Transmission der C-O-Valenzschwingungen der beiden Steroide zu Nutze. Diese Schwingungen liegen für DHEA bei 1052—1050 cm^{-1} und für EA bei 1040—1037 cm^{-1}. — Mit verschiedenen bekannten Gemischen von DHEA + EA mit gleichbleibender Gesamtkonzentration von 5 mg/ml Schwefelkohlenstoff mißt man in der 1 mm-Küvette bei den oben angegebenen Wellenlängen die Durchlässigkeit in % und erhält so eine Eichkurve bzw. -tabelle. Die Methode ist sehr exakt, hat aber den Nachteil, daß 7,5 mg Gesamtsteroide erforderlich sind, da die Küvette 1,5 ml faßt. Auf Harn lassen sich die Verfahren nur anwenden, wenn man die Schwefelsäureester der Steroide mit Sulfatase aus Helix Pomatia hydrolysiert und eine Fraktionierung mit dem Girard-Reagens T vornimmt.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **39**, 463—476 (1957). Fac. Méd. et Fac. Pharmac., Paris (Frankreich). — [2] Schoenheimer, R.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **192**, 80 (1930). — [3] Allen, W. M., S. J. Haywards u. A. Pinto: J. clin. Endocrinol. **10**, 54 (1950).

E. Müller, Würzburg